

справочник

Мейерс Р.А.

# ОСНОВНЫЕ ПРОЦЕССЫ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ









---

# **HANDBOOK OF PETROLEUM REFINING PROCESSES**

---

**Robert A. Meyers** Editor in Chief

**Third Edition**

**McGraw-Hill**

**New York Chicago San Francisco Lisbon London Madrid  
Mexico City Milan New Delhi San Juan Seoul  
Singapore Sydney Toronto**



Роберт А. Мейерс (ред.)

# ОСНОВНЫЕ ПРОЦЕССЫ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ

*Справочник*

*Перевод с английского языка 3-го издания  
под редакцией О. Ф. Глаголевой, О. П. Лыкова*

ИЗДАТЕЛЬСТВО  
**ПРОФЕССИЯ**

Санкт-Петербург  
2011

 ЦЕНТР  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ  
ПРОГРАММ  
**ПРОФЕССИЯ**

**УДК 665.63**  
**ББК 35.514**  
**072**

**072 Р. А. Мейерс (ред.). Основные процессы нефтепереработки. Справочник :**  
пер. с англ. 3-го изд. / [Р. А. Мейерс и др.] ; под ред. О. Ф. Глаголевой,  
О. П. Лыкова. — СПб. : ЦОП «Профессия», 2011. — 944 с., ил.

ISBN 978-5-91884-028-3

Изложение основных процессов нефтепереработки дается с учетом последних научных и практических достижений в этой области. Подробно рассмотрены более 60 технологий очистки и переработки нефти от крупнейших нефтяных компаний и ведущих научных центров нефтеперерабатывающей промышленности. Каждая технология реализована на практике и включает подробное описание процесса — технологическую схему, сведения об уникальных или ключевых элементах оборудования, химию и термодинамику установок, свойства основных и побочных продуктов, перспективы процесса и его экономические показатели. Отдельные разделы книги посвящены мерам по улучшению экологических показателей работы технологических установок, снижению выбросов и отходов.

Справочник предназначен для инженерно-технических работников предприятий нефтепереработки и нефтехимии, проектировщиков, научных сотрудников, преподавателей и студентов профильных специальностей.

**УДК 665.63**  
**ББК 35.514**

Copyright © 2004 The McGraw-Hill Companies, Inc.  
All rights reserved.

Все права защищены. Никакая часть данной книги не может быть воспроизведена в какой бы то ни было форме без письменного разрешения владельцев авторских прав.

Информация, содержащаяся в данной книге, получена из источников, рассматриваемых издательством как надежные. Тем не менее, имея в виду возможные человеческие или технические ошибки, издательство не может гарантировать абсолютную точность и полноту приводимых сведений и не несет ответственности за возможные ошибки, связанные с использованием книги.

ISBN 0-07-139109-6 (англ.)  
ISBN 978-5-91884-028-3

© The McGraw-Hill Companies, Inc., 2004  
© ЦОП «Профессия», 2011  
© Перевод, оформление: ЦОП «Профессия», 2011



## Оглавление

Соавторы .....	21
Предисловие к русскому изданию .....	23
Предисловие к третьему изданию .....	25
Благодарности .....	28

### Часть I

## АЛКИЛИРОВАНИЕ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Глава 1.1. Технология <i>NExOCTANE</i> <sup>™</sup> для производства изооктана .....	31
Введение .....	31
История применения МТБЭ .....	31
Предыстория технологии <i>NExOCTANE</i> .....	32
Химия процесса .....	32
Описание процесса .....	33
Свойства продукта .....	34
Выход продукта .....	35
Расход энергоносителей .....	36
Преимущества технологии <i>NExOCTANE</i> .....	36
Глава 1.2. Процесс сернокислотного алкилирования компании <i>STRATCO</i> с охлаждением эффлюентом .....	38
Введение .....	38
Описание процесса .....	39
Совершенствование технологии .....	45
Сравнение процессов сернокислотного алкилирования .....	48
Данные промышленной эксплуатации .....	51
Литература .....	52
Глава 1.3. Процесс алкилирования <i>Alkylene</i> <sup>™</sup> компании <i>UOP</i> на твердом катализаторе .....	53
Введение .....	53
Описание процесса .....	53
Характеристика процесса .....	56
Техническое решение и оптимизация .....	57
Экономические показатели процесса .....	58
Выводы .....	59
Литература .....	59

<b>Глава 1.4. Технология фтористоводородного алкилирования компании UOP</b> .....	60
Введение .....	60
Химия процесса .....	61
Описание процесса .....	65
Техническое решение .....	68
Промышленные данные .....	71
Экологические факторы .....	71
Уменьшение выбросов HF: процесс Alkad компаний ChevronTexaco и UOP ..	78
Литература .....	82
<b>Глава 1.5. Производство линейных алкилбензолов</b> .....	83
Введение .....	83
Предыстория технологии .....	83
Опыт промышленной эксплуатации .....	85
Качество продукта .....	90
Экономические показатели .....	91
Рынки сбыта .....	92
Выводы .....	92
Благодарности .....	94
Литература .....	94
<b>Глава 1.6. Процесс Q-Max™ для производства кумола (изопропилбензола)</b> .....	95
Введение .....	95
Химия процесса .....	96
Описание технологического процесса .....	98
Качество сырья .....	100
Производительность процесса .....	102
Пример применения .....	103
Опыт промышленной эксплуатации .....	104
Литература .....	104
<b>Глава 1.7. Процесс фтористоводородного алкилирования компании     ConocoPhillips с понижением летучести плавиковой кислоты (ReVAP)</b> ..	105
Введение .....	105
Химия процесса .....	105
Описание процесса .....	106
Переработка и удаление отходов .....	110
Снижение рисков и техника безопасности .....	112
Выход и свойства продукта .....	113
Экономические показатели .....	114
Литература .....	116



## Часть II

# ОСНОВНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРОИЗВОДСТВА АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

<b>Глава 2.1. Производственные комплексы получения ароматических соединений . . .</b>	<b>119</b>
Введение . . . . .	119
Состав комплексов . . . . .	120
Описание технологического процесса . . . . .	123
Сырьё . . . . .	125
Пример типичного комплекса . . . . .	126
Опыт промышленной эксплуатации . . . . .	127
Литература . . . . .	128
<b>Глава 2.2. Процесс <i>Sulfolane</i> компании <i>UOP</i> . . . . .</b>	<b>129</b>
Введение . . . . .	129
Выбор растворителя . . . . .	131
Концепция процесса . . . . .	132
Описание технологического процесса . . . . .	133
Сырьё . . . . .	137
Эксплуатационные показатели процесса . . . . .	137
Оборудование . . . . .	138
Показатели работы типичной установки . . . . .	139
Опыт промышленной эксплуатации . . . . .	139
Литература . . . . .	140
<b>Глава 2.3. Процесс термического гидродеалкилирования компании <i>UOP</i> . . . . .</b>	<b>141</b>
Введение . . . . .	141
Описание процесса . . . . .	141
Экономические показатели процесса . . . . .	143
<b>Глава 2.4. Процесс <i>Cyclar</i> компаний <i>BP</i> и <i>UOP</i> . . . . .</b>	<b>145</b>
Введение . . . . .	145
Химия процесса . . . . .	145
Описание технологического процесса . . . . .	147
Сырьё . . . . .	149
Показатели процесса . . . . .	150
Оборудование . . . . .	150
Показатели работы типичной установки . . . . .	151
Опыт промышленной эксплуатации . . . . .	153
Литература . . . . .	154

<b>Глава 2.5. Процесс <i>Isomar</i> компании <i>UOP</i>.</b>	155
Введение	155
Химия процесса	156
Описание технологического процесса	158
Сырьё	159
Показатели процесса	160
Оборудование	161
Показатели работы типичной установки	161
Опыт промышленной эксплуатации	162
Литература	162
<b>Глава 2.6. Процесс <i>Parex</i> компании <i>UOP</i>.</b>	163
Введение	163
Сравнение <i>Parex</i> с процессом кристаллизации	164
Показатели процесса	166
Сырьё	166
Описание технологического процесса	166
Оборудование	168
Показатели работы типичной установки	169
Опыт промышленной эксплуатации	170
Литература	170
<b>Глава 2.7. Процесс <i>Tatoray</i> компании <i>UOP</i>.</b>	171
Введение	171
Химия процесса	172
Описание технологического процесса	175
Сырьё	176
Показатели процесса	176
Оборудование	178
Показатели работы типичной установки	179
Опыт промышленной эксплуатации	179
Выводы	179
Литература	180

## Часть III

### КАТАЛИТИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ

<b>Глава 3.1. Процесс крекинга с псевдоожиженным катализатором     компании <i>KBR</i>.</b>	183
Введение	183
Сырьё	184



Продукты.....	185
Описание процесса.....	186
Параметры процесса.....	202
Автоматизированная система управления процессом.....	207
Расход катализатора и химреагентов.....	210
Капитальные затраты и расход энергоносителей.....	214
Литература.....	214
<b>Глава 3.2. Глубокий каталитический крекинг, производство легких олефинов.....</b>	<b>216</b>
Предыстория процесса.....	216
Описание процесса.....	218
Катализатор.....	222
Сырьё.....	222
Рабочие условия.....	223
Выход продуктов.....	223
Интеграция установок <i>DCC</i> .....	224
Литература.....	227
<b>Глава 3.3. Процесс крекинга с псевдоожиженным катализатором             компании <i>UOP</i>.....</b>	<b>228</b>
Введение.....	228
История разработки.....	228
Химия процесса.....	233
Термодинамика каталитического крекинга.....	235
История разработки катализаторов.....	235
Описание процесса.....	237
Современная установка крекинга с псевдоожиженным катализатором компании <i>UOP</i> .....	243
Сырьё.....	248
Капитальные и эксплуатационные затраты.....	251
Рыночная ситуация.....	252
Литература.....	253
Предыстория.....	254
Описание процесса.....	256
Сырьё.....	264
Катализатор.....	267
Двухступенчатая регенерация.....	268
Особенности конструкции.....	276
Модернизация установки <i>FCC</i> до <i>R2R</i> (добавление регенератора второй ступени).....	277
Литература.....	278

## Часть IV КАТАЛИТИЧЕСКИЙ РИФОРМИНГ

<b>Глава 4.1. Процесс <i>Platforming</i> компании <i>UOP</i>.....</b>	<b>281</b>
История процесса .....	281
Химия процесса .....	283
Параметры процесса .....	292
Непрерывный процесс платформинга .....	296
Сравнение двух примеров применения процесса .....	300
Опыт промышленной эксплуатации <i>UOP</i> .....	304
Процесс <i>RZ</i> -платформинга .....	305

## Часть V ДЕГИДРИРОВАНИЕ

<b>Глава 5.1. Процесс <i>Oleflex</i> компании <i>UOP</i> для производства легких олефинов. ....</b>	<b>315</b>
Введение .....	315
Описание процесса .....	315
Установки дегидрирования .....	316
Экономические показатели производства пропилена.....	319
<b>Глава 5.2. Процесс дегидрирования <i>Rasol</i> компании <i>UOP</i>.....</b>	<b>322</b>
Введение .....	322
Описание процесса .....	323
Совершенствование процесса .....	326
Структура выхода продукта .....	329
Опыт промышленной эксплуатации .....	329
Экономические показатели процесса .....	330
Литература.....	330

## Часть VI ПРОИЗВОДСТВО ВОДОРОДА

<b>Глава 6.1. Производство водорода в компании <i>Foster Wheeler</i> .....</b>	<b>333</b>
Введение .....	333
Применение водорода.....	333
Производство водорода.....	334
Интеграция в современное нефтеперерабатывающее предприятие.....	357
Утилизация тепла .....	362
Экономические показатели .....	365
Расход энергоносителей .....	367
Литература.....	367

## Часть VII ГИДРОКРЕКИНГ

<b>Глава 7.1. Изокрекинг — процесс гидрокрекинга для производства высококачественных топлив и смазок</b>	<b>371</b>
Химия процесса изокрекинга	371
Роль водорода	372
Конструкции установок	374
Катализаторы	376
Выход и качество продуктов	379
Капитальные и эксплуатационные затраты	387
Выводы	389
Литература	391
<b>Глава 7.2. Процесс <i>Unicracking</i> компании <i>UOP</i></b>	<b>392</b>
Введение	392
Применение процесса	392
Описание процесса	393
Капитальные и эксплуатационные затраты	402
Благодарности	402

## Часть VIII ГИДРООЧИСТКА

<b>Глава 8.1. Процессы гидроочистки <i>Chevron Lummus Global</i> для получения моторных топлив из остаточного сырья</b>	<b>405</b>
Введение	405
История процесса	406
Описание процесса	408
Химия процесса	409
Катализаторы	414
Гидропереработка вакуумных остатков	416
Возможности переработки сырья	417
Промышленное применение	419
Будущее процесса	423
Литература	426
<b>Глава 8.2. Процессы избирательного гидрирования</b>	<b>427</b>
Введение	427
Процесс <i>KLP</i>	427
Установка избирательного гидрирования	428
Процесс избирательного гидрирования бутадиена компании <i>Hüls</i>	429

Опыт промышленной эксплуатации .....	430
Капитальные и эксплуатационные затраты .....	430
Литература .....	431
<b>Глава 8.3. Процесс <i>Unionfining</i> компании <i>UOP</i> .....</b>	<b>432</b>
Введение .....	432
Химия процесса .....	432
Катализатор .....	436
Технологическая схема процесса .....	437
Применение процесса .....	437
Капитальные затраты .....	440
Опыт промышленной эксплуатации .....	440
Литература .....	440
<b>Глава 8.4. Процесс <i>RCD Unionfining</i> компании <i>UOP</i> .....</b>	<b>442</b>
Введение .....	442
Предыстория процесса .....	442
Катализатор .....	443
Химия процесса .....	445
Описание процесса .....	447
Промышленные данные .....	450
Промышленные установки .....	451
<b>Глава 8.5. Процесс каталитической депарафинизации <i>UOP</i> .....</b>	<b>452</b>
Введение .....	452
Описание процесса .....	452
Технологическая схема процесса .....	453
Материальный баланс и свойства продуктов .....	454
Капитальные и эксплуатационные затраты .....	455
Опыт промышленной эксплуатации .....	456
Литература .....	456
<b>Глава 8.6. Процесс <i>Unisar</i> компании <i>UOP</i> для насыщения ароматических углеводородов .....</b>	<b>457</b>
Введение .....	457
Применение в производстве дизельных топлив .....	457
Описание процесса .....	459
Промышленное применение .....	463
<b>Глава 8.7. Процесс гидропереработки остаточного сырья в кипящем слое катализатора <i>LC-Fining</i> компании <i>Chevron Lummus Global</i> .....</b>	<b>465</b>
Введение .....	465
История разработки и промышленного применения .....	466



Химия процесса .....	468
Реактор <i>LC-Fining</i> .....	470
Технологическая схема процесса <i>LC-Fining</i> .....	471
Преимущества технологии <i>LC-Fining</i> .....	473
Опыт промышленной эксплуатации .....	477
Гибкость процесса .....	477
Типичный диапазон рабочих параметров .....	479
Номенклатура сырья .....	479
Выход и качество продукта .....	480
Катализаторы .....	481
Капитальные затраты .....	482

## Часть IX ИЗОМЕРИЗАЦИЯ

<b>Глава 9.1. Процесс <i>Bensat</i> компании <i>UOP</i></b> .....	485
Описание процесса .....	486
Технологическая схема процесса .....	486
Катализатор и химия процесса .....	487
Требования к сырью .....	487
Опыт промышленной эксплуатации .....	487
<b>Глава 9.2. Процесс <i>Butamer</i> компании <i>UOP</i></b> .....	489
Введение .....	489
Описание процесса .....	490
Химия процесса .....	490
Параметры процесса .....	491
Примеси .....	491
Реакторы изомеризации .....	492
Технологическая схема процесса .....	492
Опыт промышленной эксплуатации .....	493
<b>Глава 9.3. Процесс <i>Relux</i> компании <i>UOP</i></b> .....	496
Введение .....	496
Описание процесса .....	496
Технологическая схема процесса .....	497
Применение процесса .....	499
Равновесие реакции, катализаторы и химия процесса .....	501
Требования к сырью .....	504
Опыт промышленной эксплуатации .....	504

<b>Глава 9.4. Процессы <i>TIP</i> и однократной цеолитной изомеризации компании <i>UOP</i></b>	509
Введение	509
Процесс однократной цеолитной изомеризации	511
Процесс <i>TIP</i>	515
<b>Глава 9.5. Процесс <i>Par-Isom</i> компании <i>UOP</i></b>	520
Описание процесса	520
Технологическая схема процесса	522
Катализаторы	522
Опыт промышленной эксплуатации	523
Отходы и выбросы	524

## Часть X ПРОЦЕССЫ РАЗДЕЛЕНИЯ

<b>Глава 10.1. Технология оперативной замены катализатора компании <i>Chevron Lummus Global</i> для переработки сырья с высоким содержанием металлов</b>	527
Введение	527
История процесса	527
Описание процесса	528
Промышленное применение	532
Область применения процесса	534
Экономические преимущества процесса	536
<b>Глава 10.2. Процесс <i>ROSE</i></b>	538
Введение	538
Преимущества процесса	538
Выход и качество деасфальтизата <i>ROSE</i>	539
Экономия эксплуатационных затрат в процессе <i>ROSE</i>	539
Описание процесса	541
Выход и качество продукта	548
Экономические показатели процесса	551
Литература	551
<b>Глава 10.3. Семейство процессов <i>Sorbex</i> компании <i>UOP</i></b>	552
Введение	552
Принципы адсорбционного разделения	552
Концепция <i>Sorbex</i>	553
Описание технологической схемы	555
Сравнение с адсорбцией в неподвижном слое	556

Опыт промышленной эксплуатации .....	557
Литература.....	558
<b>Глава 10.4. Процесс компаний <i>UOP</i> и <i>FW USA</i> деасфальтизации растворителями .....</b>	<b>559</b>
Введение .....	559
Описание процесса .....	559
Типичное сырьё .....	561
Выход и качество продуктов.....	562
Параметры процесса .....	567
Системы экстракции.....	570
Переработка деасфальтизата .....	575
Свойства и применение асфальтита .....	575
Интеграция процесса <i>SDA</i> в современное нефтеперерабатывающее предприятие .....	577
Экономические показатели процесса .....	582
Литература.....	583
<b>Глава 10.5. Процесс <i>IsoSiv</i> компании <i>UOP</i> .....</b>	<b>584</b>
Введение .....	584
Общее описание процесса .....	586
Перспективы процесса .....	587
Подробное описание процесса .....	587
Качество основного и побочного продуктов.....	588
Отходы и выбросы .....	588
Экономические показатели процесса .....	588
<b>Глава 10.6. Процесс <i>IsoSiv</i> для производства нормальных парафинов из керосинов .....</b>	<b>589</b>
Общее описание процесса .....	589
Перспективы процесса .....	590
Подробное описание процесса .....	590
Отходы и выбросы .....	593
Экономические показатели процесса .....	593
Литература.....	594
<b>Глава 10.7. Процесс <i>Molex</i> компании <i>UOP</i> для производства нормальных парафинов .....</b>	<b>595</b>
Обзорная информация .....	595
Структура выхода.....	595
Экономические показатели процесса .....	595
Опыт промышленной эксплуатации .....	596

<b>Глава 10.8. Процесс <i>Olex</i> компании <i>UOP</i> для отделения олефинов</b>	<b>597</b>
Обзорная информация	597
Опыт промышленной эксплуатации	598
Экономические показатели процесса	598

## Часть XI

# УДАЛЕНИЕ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

<b>Глава 11.1. Удаление серы на нефтеперерабатывающих предприятиях компании <i>KBR</i></b>	<b>601</b>
Введение	601
Обработка амином	602
Отгонка кислых вод	605
Извлечение серы	607
Очистка хвостовых газов	611
<b>Глава 11.2. Система мокрой очистки <i>EDV</i> компании <i>Belco</i>: наилучшая доступная технология контроля выбросов установок крекинга с псевдоожиженным слоем катализатора</b>	<b>613</b>
Установка <i>FCC</i> с системой мокрой очистки — уникальный процесс для контроля выбросов	613
Тенденция к снижению уровня контролируемых выбросов	613
Скруббер проверенной конструкции для процесса <i>FCC</i>	614
Варианты компоновки системы мокрой очистки	620
Переработка промывной воды скруббера	620
Реагент	620
Выбор экономически эффективных реагентов	623
Уровень выбросов, достижимый на современных системах очистки	625
Опыт эксплуатации	626
<b>Глава 11.3. Процесс <i>Merox</i> компании <i>UOP</i></b>	<b>628</b>
Введение	628
Описание процесса	628
Химия процесса	634
Качество продуктов	635
Экономические показатели процесса	637
Состояние и перспективы процесса	637
<b>Глава 11.4. Технология <i>S Zorb</i> удаления серы из бензина</b>	<b>638</b>
Введение	638
История разработки процесса	638
Описание процесса	639
Химия процесса	644

Экономические показатели и эксплуатационная гибкость процесса. ....	645
Выводы .....	646
<b>Глава 11.5. Процесс <i>S Zorb</i> компании <i>ConocoPhillips</i> для удаления серы из дизельного топлива .....</b>	<b>647</b>
Введение .....	647
Химия процесса .....	647
Сорбент. ....	649
Описание процесса .....	649
Экономические показатели процесса .....	652
Опыт промышленной эксплуатации и дальнейшие перспективы .....	652
<b>Глава 11.6. Обессеривание бензина .....</b>	<b>654</b>
Введение .....	654
Бензиновые фракции <i>FCC</i> как основной источник серы .....	655
Пути снижения содержания серы в бензиновых фракциях <i>FCC</i> .....	658
Предварительная обработка бензиновых фракций <i>FCC</i> .....	660
Окончательная обработка бензиновых фракций <i>FCC</i> .....	660
Регулирование содержания олефинов при переработке легких бензиновых фракций <i>FCC</i> .....	663
Регулирование содержания олефинов при переработке тяжелых бензиновых фракций <i>FCC</i> .....	666
Извлечение промежуточной бензиновой фракции <i>FCC</i> .....	670
Регулирование содержания олефинов при переработке промежуточной бензиновой фракции <i>FCC</i> .....	672
Комплексные решения по обессериванию бензина .....	674
Выводы .....	675
Литература. ....	676

## Часть XII

### ЛЕГКИЙ КРЕКИНГ И КОКСОВАНИЕ

<b>Глава 12.1. Процесс замедленного коксования компании <i>ConocoPhillips</i> .....</b>	<b>679</b>
Введение .....	679
Преимущества технологии .....	681
Принципы проектирования установок коксования .....	682
Сырьё и получаемые продукты .....	683
Химия коксования и выход продукта. ....	686
Описание процесса .....	690
Эксплуатация и обслуживание .....	700
Вопросы безопасности .....	703
Экологические вопросы .....	704
Экономические показатели .....	705

Опыт промышленной эксплуатации .....	707
Благодарности .....	710
Литература .....	710
<b>Глава 12.2. Процесс замедленного коксования компании <i>Foster Wheeler</i> .....</b>	<b>711</b>
Описание процесса .....	711
Сырьё .....	722
Выход и свойства продуктов .....	728
Рабочие параметры .....	731
Коксовые печи .....	734
Гидравлическая выгрузка кокса .....	737
Системы механической обработки и обезвоживания кокса .....	741
Применение нефтяного кокса .....	747
Интеграция процесса замедленного коксования в современное нефтеперерабатывающее предприятие .....	756
Типичный расход энергоносителей .....	764
Капитальные затраты .....	766
Литература .....	766
<b>Глава 12.3. Процесс легкого крекинга компаний <i>FW</i> и <i>UOP</i> .....</b>	<b>768</b>
Введение .....	768
Конструкции с печью-змеевиком и реакционной камерой .....	768
Сырьё .....	769
Выход и свойства продуктов .....	772
Рабочие параметры .....	772
Технологические схемы процесса .....	774
Охлаждение продуктов реакции .....	779
Конструкция печи висбрекинга .....	780
Расход энергоносителей .....	782
Капитальные затраты .....	783
Литература .....	783

### Часть XIII

## ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ОКСИГЕНАТОВ

<b>Глава 13.1. Процессы этерификации компании <i>Hüls</i> .....</b>	<b>787</b>
Введение .....	787
Процессы компании <i>Hüls</i> для получения МТБЭ, ЭТБЭ и ТАМЭ .....	788
Описание процесса .....	790
Выход продуктов .....	790
Капитальные и эксплуатационные затраты .....	791
Опыт промышленной эксплуатации .....	791

<b>Глава 13.2. Процесс <i>Ethermax</i> компании <i>UOP</i> для производства МТБЭ, ЭТБЭ и ТАМЭ</b>	<b>792</b>
Введение	792
Описание процесса	792
Выход продуктов	793
Эксплуатационные и капитальные затраты	794
Опыт промышленной эксплуатации	794
<b>Глава 13.3. Процессы изомеризации олефинов компании <i>UOP</i></b>	<b>795</b>
Введение	795
Описание процесса <i>Pentesom</i>	795
Описание процесса <i>Butesom</i>	797
Экономические показатели	798
Опыт промышленной эксплуатации	799
<b>Глава 13.4. Процесс <i>Oxypro</i></b>	<b>800</b>
Описание процесса	800
Технологическая схема процесса	800
Выход продуктов	800
Капитальные затраты и расход энергоносителей	802
Опыт промышленной эксплуатации	802

## Часть XIV

### ПРОЦЕССЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВОДОРОДА

<b>Глава 14.1. Процессы гидропереработки</b>	<b>805</b>
Введение	805
Основы процессов гидропереработки	816
Проектирование процессов	839
Характеристики процессов	850
Благодарности	871
Литература	871

## Часть XV

### ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ЖИДКИХ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ

<b>Глава 15.1. Производство олефинов из метанола</b>	<b>877</b>
Введение	877
Технология переработки метанола в олефины	880
База для сравнения экономических показателей	882
Расчет капиталовложений	883
Сравнение экономических показателей	886

Чувствительность экономических показателей .....	889
Выводы .....	890
Литература.....	890
<b>Глава 15.2. Процесс <i>Syntroleum</i>® для переработки природного газа в углеводороды высокой чистоты .....</b>	<b>891</b>
Введение .....	891
История реакции Фишера — Тропша.....	891
История процесса <i>Syntroleum</i> .....	892
Описание процесса .....	892
Преимущества процесса .....	896
Качество топливных продуктов процесса <i>Syntroleum</i> .....	897
Капитальные затраты .....	900
Литература.....	900
<b>Глава 15.3. Процесс синтеза средних дистиллятов компании <i>Shell</i> .....</b>	<b>902</b>
Конверсия углеводородных газов в жидкие продукты .....	902
Введение .....	902
Описание процесса .....	904
Качество продуктов.....	914
Комплексная интеграция.....	915
Отходы и выбросы .....	916
Перспективы.....	917
Литература.....	918
<b>Список сокращений .....</b>	<b>919</b>
<b>Перечень торговых и/или сервисных знаков процессов .....</b>	<b>921</b>
<b>Лицензионные контакты .....</b>	<b>922</b>
<b>Глоссарий.....</b>	<b>925</b>
<b>Предметный указатель .....</b>	<b>926</b>



## СОАВТОРЫ

- Тейсир Абдель-Халим *Kellogg Brown & Root, Inc.*, Хьюстон, Техас (глава 10.2)
- Дональд Акельсон *UOP LLC*, Дес Плейнз, Иллинойс (глава 7.2)
- Джеймс М. Андерсен *UOP LLC*, Дес Плейнз, Иллинойс (глава 15.1)
- Рональд Бирхофф *Kellogg Brown & Root, Inc.*, Хьюстон, Техас (глава 1.1)
- Андреа Боццано *UOP LLC*, Дес Плейнз, Иллинойс (глава 1.5)
- Алан Г. Бридж *ChevronTexaco*, Ричмонд, Калифорния (главы 7.1, 14.1)
- Дэвид Н. Броссар *Chevron Lummus Global LLC*, Ричмонд, Калифорния (глава 8.1)
- Лэнс Бэйрд *UOP LLC*, Дес Плейнз, Иллинойс (глава 4.1)
- Мишель И. Вольгенант *ConocoPhillips Company*, Понка-Сити, Оклахома (глава 12.1)
- Хемант Гала *UOP LLC*, Дес Плейнз, Иллинойс (глава 8.5)
- Гэри Гамильтон *Chevron Lummus Global LLC*, Блумфильд, Нью-Джерси (глава 14.1)
- Х. У. Гауди *UOP LLC*, Дес Плейнз, Иллинойс (глава 8.6)
- Чарльз Л. Гемлер *UOP LLC*, Дес Плейнз, Иллинойс (глава 3.3)
- Джейсон Гисласон *ConocoPhillips Fuels Technology*, Бартсвилль, Оклахома (глава 11.4)
- Джозеф Грегор *UOP LLC*, Дес Плейнз, Иллинойс (глава 5.1)
- Дэвид К. Грейвс *STRATCO Incorporated*, Ливуд, Канзас (глава 1.2)
- Марк Л. Грэвли *ConocoPhillips Fuels Technology*, Бартсвилль, Оклахома (глава 1.7)
- Авинаш Гупта *Chevron Lummus Global LLC*, Блумфильд, Нью-Джерси (глава 8.7)
- Курт А. Детрик *UOP LLC*, Дес Плейнз, Иллинойс (глава 1.4)
- Роберт Джеймс *UOP LLC*, Дес Плейнз, Иллинойс (глава 4.1)
- Дэниел Б. Джиллис *UOP LLC*, Дес Плейнз, Иллинойс (главы 8.4, 10.4)
- Джеймс А. Джонсон *UOP LLC*, Дес Плейнз, Иллинойс (главы 2.1, 10.3)
- Г. А. Дзиабис *UOP LLC*, Дес Плейнз, Иллинойс (глава 11.3)
- Брайан Дж. Дорксен *ConocoPhillips Company*, Понка-Сити, Оклахома (глава 12.1)
- Любо Зоу *UOP LLC*, Дес Плейнз, Иллинойс (глава 2.4)
- Дэвид Э. Ирлс *Chevron Lummus Global LLC*, Ричмонд, Калифорния (глава 10.1)
- Питер Кокайефф *UOP LLC*, Дес Плейнз, Иллинойс (глава 8.3)
- Скотт Е. Комиссарис *UOP LLC*, Дес Плейнз, Иллинойс (глава 2.6)
- Николас Конфуорто *Belco Technologies Corporation*, Парсипани, Нью-Джерси (глава 11.2)
- Стив Крупа *UOP LLC*, Дес Плейнз, Иллинойс (главы 13.1–13.4)
- Майкл Куинлен *Kellogg Brown & Root, Inc.*, Хьюстон, Техас (глава 11.1)
- Нельсон А. Кушер *UOP LLC*, Дес Плейнз, Иллинойс (главы 9.2–9.5, 10.5)
- Марк Лапински *UOP LLC*, Дес Плейнз, Иллинойс (глава 4.1)
- Дэвид Легг *ConocoPhillips Fuels Technology*, Бартсвилль, Оклахома (глава 11.4)
- Уоррен С. Лещ *Stone & Webster Inc.*, Хьюстон, Техас (главы 3.2, 3.4)
- Чарлз Любке *UOP LLC*, Дес Плейнз, Иллинойс (главы 8.2, 13.2)
- Бет Маккаллох *UOP LLC*, Дес Плейнз, Иллинойс (глава 8.2)
- Джилл М. Мейстер *UOP LLC*, Дес Плейнз, Иллинойс (главы 1.4, 8.2, 13.1, 13.2, 13.4)
- Уджал К. Мухерджи *Chevron Lummus Global LLC*, Блумфильд, Нью-Джерси (глава 7.1)
- Дуглас А. Нафис *UOP LLC*, Дес Плейнз, Иллинойс (глава 11.6)

- Антуан Негиз *UOP LLC*, Дес Плейнз, Иллинойс (главы 2.2, 2.3, 2.7)
- Кеннет М. Негин *Foster Wheeler USA Corporation*, Клинтон, Нью-Джерси (главы 12.2, 12.3)
- Филлип К. Никкум *Kellogg Brown & Root, Inc.*, Хьюстон, Техас (глава 3.1)
- Мэттью Ниммо *Syntoleum Corporation*, Тулса, Оклахома (глава 15.2)
- Франц Маркус Новак *UOP LLC*, Дес Плейнз, Иллинойс (глава 1.4)
- Матти Нурминен *Fortum Oil and Gas Oy*, Хельсинки, Финляндия (глава 1.1)
- Джон С. Парсонс *ConocoPhillips Fuels Technology*, Бартсвилль, Оклахома (глава 11.5)
- Гэри А. Петерсон *UOP LLC*, Дес Плейнз, Иллинойс (глава 1.6)
- Питер Р. Пуджадо *UOP LLC*, Дес Плейнз, Иллинойс (главы 5.2, 15.1)
- Ларри Ричардсон *UOP LLC*, Дес Плейнз, Иллинойс (глава 13.4)
- Сара Розелер *UOP LLC*, Дес Плейнз, Иллинойс (глава 1.3)
- Патрик Дж. Сайлади *UOP LLC*, Дес Плейнз, Иллинойс (глава 2.5)
- Дана К. Салливен *UOP LLC*, Дес Плейнз, Иллинойс (глава 9.1)
- Крис Р. Сантнер *Kellogg Brown & Root, Inc.*, Хьюстон, Техас (глава 3.1)
- Лестер Ф. Смит *UOP LLC*, Дес Плейнз, Иллинойс (глава 3.3)
- Стивен У. Сон *UOP LLC*, Дес Плейнз, Иллинойс (главы 10.6–10.8)
- Томас Дж. Студт *UOP LLC*, Дес Плейнз, Иллинойс (главы 2.2, 2.3, 2.7)
- Эд Сутру *ConocoPhillips Fuels Technology*, Бартсвилль, Оклахома (глава 11.5)
- Фред М. ван Тайн *Foster Wheeler USA Corporation*, Хьюстон, Техас (главы 10.4, 12.3)
- Эдвин Г. Уивер *Beko Technologies Corporation*, Парсипани, Нью-Джерси (глава 11.2)
- Дэниел Уэй *UOP LLC*, Дес Плейнз, Иллинойс (глава 5.1)
- Ларри Уэйк *Syniroleum Corporation*, Тулса, Оклахома (глава 15.2)
- Говард М. Файнтух *Foster Wheeler USA Corporation*, Клинтон, Нью-Джерси (глава 12.2)
- Джеймс Д. Флешман *Foster-Wheeler USA Corporation*, Хьюстон, Техас (глава 6.1)
- Раймонд Флойд *Kellogg Brown & Root, Inc.*, Хьюстон, Техас (глава 10.2)
- Джеймс Ф. Хаймс *UOP LLC*, Дес Плейнз, Иллинойс (глава 1.4)
- Эдвард Дж. Хауд *UOP LLC*, Дес Плейнз, Иллинойс (глава 11.6)
- Гэри К. Хьюз *ConocoPhillips Company*, Понка-Сити, Оклахома (глава 12.1)
- Роберт Дж. Шмидт *UOP LLC*, Дес Плейнз, Иллинойс (глава 1.6)
- Ф. Дж. М. Шпрауен *Shell Global Solutions International B. V.*, Амстердам, Нидерланды (глава 15.3)

## ПРЕДИСЛОВИЕ К РУССКОМУ ИЗДАНИЮ

Эта книга представляет собой перевод третьего издания *Справочника по основным процессам нефтепереработки*. Она состоит из 15 частей, каждая из которых включает различное число глав в зависимости от объема представленной информации.

Ценность этой книги, прежде всего, в том, что в ней собраны те сведения о современных и перспективных процессах, которые ранее можно было почерпнуть лишь из разрозненных источников — в основном периодических изданий или материалов международных конференций по нефтепереработке и нефтехимии, с которыми могла ознакомиться лишь сравнительно небольшая группа специалистов. Между тем представленный материал отражает современный уровень развития нефтепереработки, суммирующий опыт ведущих мировых компаний. Здесь каждый работающий в данной области найдет материал для расширения и углубления своих знаний применительно к конкретному технологическому процессу с точки зрения как эволюции процесса, подхода к выбору и подготовке сырья, оптимизации параметров режима процесса, так и принципов выбора и совершенствования катализаторов, реагентов и т. п.

Большое внимание уделено вопросам, связанным с двумя ключевыми задачами современной нефтепереработки (актуальными для мировой и особенно отечественной отрасли), а именно 1) углублением переработки нефти с расширением возможности широкого использования тяжелого остаточного сырья и 2) улучшением качества получаемых продуктов в связи со всё более ужесточающимися экологическими требованиями.

Представляет интерес предвещающая многие из глав историческая справка по возникновению и развитию рассматриваемого процесса, а также разделы, связанные с его научными основами, рассмотрением ключевых реакций, химизма и механизма процесса.

Применительно к каждому анализируемому процессу приводятся не только принципиальные технологические схемы соответствующих установок, но и отдельных блоков и узлов, даются эскизы аппаратов и т. д.

Большое место в книге отведено таким каталитическим процессам, как гидрокрекинг и каталитический крекинг в кипящем слое катализатора (*FCC*), в том числе применительно к тяжелому остаточному сырью, что является перспективным направлением переработки остатков с учетом увеличения их выхода в связи с утяжелением нефтей и ухудшением их качества. Рассмотрены также процессы каталитического крекинга остатков (*RFCC*) и глубокого каталитического крекинга (*DCC*), важных в контексте как интеграции нефтепереработки и нефтехимии, так и необходимости получения продуктов с высокой добавленной стоимостью.

Что касается процессов улучшения качества топлив, то это приобретает в наши дни особое значение в связи с вводом в действие Технического регламента «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту». Книга во многом раскрывает некоторые практические вопросы совершенствования процессов изомеризации, риформинга

бензиновых фракций, гидроочистки (обессеривания, деазотирования, общего обогащения) легких и средних дистиллятов, в том числе вторичного происхождения (соответствующих фракций термического, каталитического крекинга).

Широкое освещение получили и термические процессы. Подробно рассматривается технология основного углубляющего и сравнительно недорогого процесса замедленного коксования, что особенно актуально для России, где намечено строительство новых и реконструкция существующих установок замедленного коксования.

В ряде случаев рассмотрены и принципы проектирования промышленных установок, особенности их эксплуатации и обслуживания, обеспечения безопасности, очистки выбросов и др.

Кроме качества сырья, производимых продуктов, параметров процесса и т. п., в книге рассматриваются и экономические показатели, которые, хотя и относятся к периоду написания оригинала (2002–2003 гг.), дают представление о затратах и экономическом эффекте применительно к каждому из рассмотренных процессов.

Несмотря на то что авторами отдельных частей являются представители разных компаний и фирм, г-ну Роберту А. Мейерсу удалось выстроить материал всей книги по единому принципу, что существенно облегчает его восприятие.

Учитывая всё вышесказанное, можно рекомендовать данную книгу не только специалистам отрасли, работающим в наших компаниях, но и научным и заводским работникам, аспирантам и студентам вузов нефтегазового профиля, а также молодым специалистам для повышения их квалификации.

*О. Ф. Глаголева  
О. П. Лыков*

## ПРЕДИСЛОВИЕ К ТРЕТЬЕМУ ИЗДАНИЮ

Данный *Справочник по основным процессам нефтепереработки (Handbook of Petroleum Refining Processes)* представляет собой сборник описаний лицензируемых технологий переработки нефти и производства экологически приемлемых топлив, а также промежуточных продуктов для нефтехимии.

Публикация третьего издания справочника совпала по времени с прогнозируемым вступлением нефтеперерабатывающей отрасли в период устойчивого роста. Большую часть этого роста обеспечит расширение существующих предприятий, однако планируется и строительство множества новых нефтеперерабатывающих заводов (НПЗ), главным образом в Азии, Южной Америке и на Ближнем Востоке. Согласно оценкам, в течение следующих 10 лет в США будет введено в строй около 2 млн барр./сут дополнительных мощностей. Наибольший рост в мировом масштабе составляет производство дизельных топлив для магистрального и внедорожного автотранспорта, реактивного топлива и СНГ. Спрос на бензин благодаря развитой экономике Соединенных Штатов и Западной Европы будет расти несколько медленнее. В нефтехимии сохранится высокий спрос на бензиновые фракции, необходимые для производства ароматических углеводородов и легких олефинов. Основной акцент будет сделан на производстве низкосернистых топлив, к чему подталкивают экологические нормативы, согласно которым среднегодовое содержание серы во всем объеме бензина, используемого в Соединенных Штатах, в период между 2004 и 2007 гг. должно быть поэтапно снижено до 30 г/т. Содержание серы в дизельном топливе для магистрального автотранспорта к 2006 г. должно быть снижено до 10 г/т.

Эти экологические нормативы, введенные в действие в США, Западной Европе, Корее, Тайване и Японии и распространяющиеся в других азиатских странах, Южной Америке и на прочих рынках, оказывают сильное влияние на технологию и типовые процессы современных НПЗ. В частности, за время, прошедшее после выхода в свет первого и второго изданий данного справочника, возникла растущая потребность в производстве оксигенатов, оптимальном использовании бензола на НПЗ и производстве реформулированного бензина с содержанием более разветвленных углеводородов и меньшей упругостью паров. В настоящем издании описываются технологии, отвечающие всем этим экологическим потребностям. Кроме того, добавлена новая часть, представляющая новейшие технологии переработки труднодоступных запасов природного газа в дистилляты для получения сверхчистых топлив и промежуточных продуктов для нефтехимии.

Хотя данный справочник подготовлен группой ведущих поставщиков технологий нефтепереработки, базирующихся в США, в действительности он представляет собой сборник описаний технологий мирового масштаба. В число этих поставщиков техно-

логий входят компании *UOP, STRATCO, Kellogg, Brown and Root, Stone and Webster, Foster Wheeler USA, Chevron Lummus Global, Belco Technology, ConocoPhillips, ChevronTexaco Research and Technology* и *Shell International Oil Products*. Однако многие из представленных здесь технологий были разработаны совместно с другими ведущими нефтеперерабатывающими компаниями и организациями, в том числе *Mobil Oil, Dow Chemical, Union Carbide, Koch-Glitsch, Unocal, Amoco, Fortum Oil and Gas Oy*, Финляндия, Французским институтом нефти (*IFR*), Научно-исследовательским институтом нефтепереработки (*RIPP*) и *Sinopec International* (обе организации из Китайской Народной Республики), *Hüls AG and Engineering Company*, Германия, Мексиканским институтом нефти (*IMP*), *Catalyst Chemicals Industries*, Япония, *Alzo Nobel Catalysts* и *British Petroleum*.

Справочник состоит из 15 частей и содержит в общей сложности 61 главу.

Часть 1, «Алкилирование и полимеризация», представляет технологии соединения олефинов или олефинов с парафинами для получения полностью сгорающих, высокооктановых алкилатов, не содержащих ароматические соединения, добавляемых в бензин или дистиллятные транспортные топлива, и олефинов с бензолом для получения кумола и линейного алкилбензола.

Часть 2, «Основные процессы производства ароматических соединений», описывает технологии переработки нефтяных бензиновых фракций, сжиженного нефтяного газа (СНГ) и пиролизного бензина в базовые промежуточные продукты для нефтехимии — бензол, толуол и ксилолы (БТК). Рассмотрены технологии извлечения ароматических углеводородов из смесей углеводородов и ароматических соединений и процессы переработки алкилбензолов в бензол, ксилол и нафталин высокой чистоты.

Часть 3, «Каталитический крекинг», освещает технологии каталитического крекинга в псевдоожиженном слое (*FCC*) для переработки вакуумных газойлей, газойлей коксования и некоторых остатков, а также ароматических экстрактов смазок в бензин, олефины  $C_3-C_5$  и легкий рецикловый газойль (ЛГ).

Часть 4, «Каталитический риформинг», содержит сведения о получении из бензиновых фракций высокооктановых жидких продуктов, обогащенных ароматическими. Рассматривается попутное производство водорода, легкого газа и СНГ.

Часть 5, «Дегидрирование», представляет технологию дегидрирования легких и тяжелых парафинов до соответствующих моноолефинов.

Часть 6, «Производство водорода», описывает получение водорода из природного газа путем парового риформинга или частичного окисления с последующей конверсией окиси углерода.

Часть 7, «Гидрокрекинг», описывает технологии переработки фракций нефти — от бензиновой до рецикловых газойлей и дистиллятов коксования — в СНГ, бензин, дизельное и реактивное топливо, а также смазочные масла с удалением серы, азота, кислорода и насыщением олефинов.

Часть 8, «Гидроочистка», охватывает технологии улучшения качества различных нефтяных фракций путем удаления серы, азота, углеродного остатка, металлов и парафина с одновременным повышением содержания водорода посредством насыщения олефинов, диенов, ацетиленов и ароматических соединений. Рассматривается также одновременный крекинг тяжелых остатков (см. также главу из части 10, посвященную технологии оперативной замены катализатора (ОЗК) компании *Chevron Lummus Global*).

Часть 9, «Изомеризация», представляет технологии переработки легких, прямоцепных бензиновых фракций (от  $C_4$  до  $C_6$ ) и бензолсодержащих продуктов риформинга в разветвленные и высокооктановые продукты с одновременным насыщением бензола.

Часть 10, «Процессы разделения», описывает технологии извлечения катализатора из остатков с высоким содержанием металлов, выделения олефинов из смесей олефинов и парафинов, отделения *n*-парафинов от изопарафинов, нафтен и ароматических углеводородов и разделения вакуумных остатков на очищенные нефтяные фракции и высоковязкий битум.

Часть 11, «Удаление серосодержащих соединений», рассматривает технологии удаления серы из нефтезаводских продуктов и получения дизельного топлива и бензина со сверхнизким содержанием серы, а также попутного производства серы.

Часть 12, «Легкий крекинг и коксование», содержит описание технологий извлечения металлов и кокса, газификации кокса и извлечения легких углеводородов из кубового остатка установок дистилляции.

Часть 13, «Технологии производства оксигенатов», представляет методы производства нефтезаводских эфиров для добавления в бензин в качестве оксигенатов.

Часть 14, «Процессы с использованием водорода», представляет собой всестороннее рассмотрение использования водорода в нефтепереработке, охватывающее основы, проектирование и возможности процессов.

Часть 15, «Технологии производства синтетических жидких продуктов», описывает способы: 1) переработки природного газа в сверхчистые жидкие топлива (бензин, керосин, дизельное топливо и газойль), не содержащие серу, ароматические соединения и тяжелые металлы, которые можно также использовать как сырьё для крекинга при производстве этилена и пропилена; 2) производства метанола и последующей переработки его в этилен и пропилен как сырьё для установки по производству полиолефинов.

Мы просили авторов по мере возможности придерживаться в каждой главе следующей последовательности изложения описания технологий:

1. *Общее описание процесса.* Включает требования к чистоте сырья и продуктов, описывает выход последних и содержит упрощенные технологические схемы.
2. *Химия и термодинамика процесса.* Дается для всех главных технологических установок.
3. *Перспективы процесса.* Разработчики, местоположение и данные опытных и промышленных установок, перспективы на ближайшее будущее и долгосрочные перспективы.
4. *Подробное описание процесса.* Технологическая схема процесса с балансом масс и тепловой энергии для основных вариантов процесса и сырья и сведения об уникальных или ключевых элементах оборудования.
5. *Свойства основных и побочных продуктов.* Подробный анализ всех основных и побочных продуктов в зависимости от вариантов переработки и сырья.
6. *Отходы и выбросы.* Описание твердых, жидких и газообразных отходов и выбросов в зависимости от вариантов переработки и сырья.
7. *Экономические показатели процесса.* Капитальные затраты на основные узлы установки, суммарные капитальные затраты, эксплуатационные затраты, капитальные затраты в годовом исчислении и интервал цен на каждый продукт.

Прилагаемый справочный материал содержит перечень сокращений и словарь терминов, которые, надеюсь, окажутся полезными для понимания содержания справочника.

РОБЕРТ А. МЕЙЕРС  
RAMTECH LIMITED  
Тарзана, Калифорния

## **БЛАГОДАРНОСТИ**

Эта книга подготовлена группой из 70 авторитетных инженеров. Перечень соавторов приведен на страницах 21 и 22. Мы хотели бы также выразить признательность за поддержку их компаниям.

Я благодарен моей супруге Илен за ее постоянную поддержку и советы за все годы подготовки, редактирования и составления первого, второго и третьего изданий «Справочника».



**Часть I**

**АЛКИЛИРОВАНИЕ  
И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ**



# Глава 1.1

## ТЕХНОЛОГИЯ *NExOCTANE*<sup>TM</sup> ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ИЗООКТАНА

Рональд Бирхофф  
*Kellogg Brown & Root, Inc. (KBR)*  
Матти Нурминен  
*Fortum Oil and Gas Oy*

### ВВЕДЕНИЕ

Неминуемость поэтапного отказа от метил-*трет*-бутилового эфира (МТБЭ) вследствие возникших экологических проблем ставит перед нефтепереработчиками США вопрос возмещения потерянных объемов и октанового числа парка смешения бензина. Кроме того, утилизация простаивающих мощностей по производству МТБЭ и изобутиленового сырья приводит к острой проблеме некупальности и/или недоиспользования капитала. Установлено, что в качестве высокооктановой добавки экономически эффективно применение изооктана, характеризующегося высоким смесевым октановым числом. Для его производства используется то же изобутиленовое сырьё, что и для производства МТБЭ; само производство можно организовать на существующей установке по выпуску МТБЭ после малозатратной модернизации. Однако поскольку изооктан не является оксигенатом и вследствие этого не отвечает современным требованиям по содержанию кислорода в реформулированном автомобильном бензине, он не способен в полной мере заменить МТБЭ.

*NExOCTANE* — технология производства изооктана. В этом процессе изобутилен димеризуется до изооктена, последующее гидрирование которого дает изооктан. Оба продукта представляют собой более ценные компоненты автомобильного бензина, чем алкилат или полимербензин.

### ИСТОРИЯ ПРИМЕНЕНИЯ МТБЭ

В США и ряде азиатских стран было предписано использовать оксигенаты при производстве бензина для обеспечения более полного его сгорания. В других странах развитие программ по сокращению выбросов свинца повысило потребность в высокооктановом сырье для получения бензина. Всё это привело к повышению спроса на высокооктановые топливные эфиры, и в 1990-х гг. в строй были введены значительные мощности по производству МТБЭ.

Последнее десятилетие XX в. обозначило предпочтительность применения МТБЭ в качестве кислородсодержащего компонента бензина, способного удовлетворять всё более строгим экологическим требованиям. Потребление его резко возросло с принятием в 1990 г. Закона о чистом воздухе, согласно которому минимальное содержание кислорода в бензине должно составлять 2 %масс. С 1991 по 1995 г. производство МТБЭ возросло более чем вдвое, и к 1998 г. спрос на него приобрел устойчивый характер. Как следствие, начал расти спрос на реформулированный бензин (*RFG*). На тот момент США потребляли около 300 тыс. баррелей<sup>1</sup> МТБЭ в сутки, из которых более 100 тыс.

---

<sup>1</sup> Баррель — единица измерения объема, используемая для нефти и нефтепродуктов и соответствующая 42 галлонам США, 35 галлонам Великобритании, 159 л. — *Примеч. перев.*

приходилось на Калифорнию. Потребляемый США МТБЭ составлял около 60% мирового потребления.

Сырьем для производства МТБЭ выступают изобутилен и метанол. Источником первого являются:

- процесс изомеризации и дегидрирования бутана специально для этой цели;
- смешанная фракция  $C_4$ , получаемая на установке каталитического крекинга в псевдооживленном слое — *Fluid catalytic cracker (FCC)*;
- фракция  $C_4$ , получаемая на установке парового крекинга (пиролиза).

## ПРЕДЫСТОРИЯ ТЕХНОЛОГИИ *NExOCTANE*

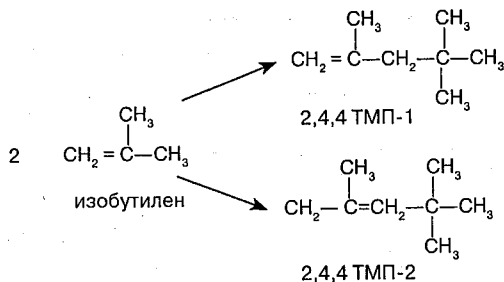
Технология получения изооктана *NExOCTANE* разработана специалистами научно-технического центра *Neste Engineering* компании *Fortum Oil & Gas OY*. *NExOCTANE* — дальнейшее развитие опыта *Fortum* в разработке и лицензировании технологий этерификации. Исключительный лицензиар *NExOCTANE* — компания *Kellogg Brown & Root, Inc. (KBR)*. Лицензирование технологии и услуги по технологическому проектированию осуществляются на основе партнерства *Fortum* и *KBR*.

Разработка технологии производства высокочистого изооктана как промежуточного химического продукта была начата в 1997 г. в научно-техническом центре компании *Fortum* в г. Порвоо (Финляндия). С выявлением проблем загрязнения окружающей среды МТБЭ и в связи с ожидаемым поэтапным прекращением его производства внимание специалистов центра сосредоточилось на переориентации существующих установок МТБЭ на производство изооктана и изооктана.

При разработке технологии были использованы фундаментальные положения кинетики реакций и ключевые основы разделения продуктов. Работы привели к созданию передовых средств моделирования кинетики, применяемых при проектировании процесса. Процесс подвергся всесторонним пробным испытаниям при полной промышленной нагрузке. Первая промышленная установка *NExOCTANE* начала работать в 2002 г.

## ХИМИЯ ПРОЦЕССА

Первичная реакция процесса *NExOCTANE* — димеризация изобутилена на кислом катализаторе из ионообменной смолы. В результате последующих реакций образуется два изомера триметилпентена (ТМП)/изооктана, а именно 2,4,4-ТМП-1 и 2,4,4-ТМП-2:

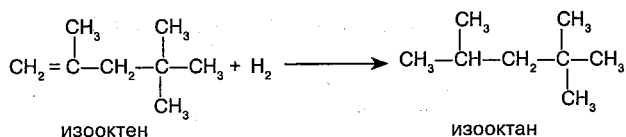


Далее изомеры ТМП реагируют с изобутиленом, образуя олигомеры: тримеры, тетрамеры и т. д. Образование олигомеров ингибируется кислородсодержащими полярными компонентами в реакционной смеси. По технологии *NExOCTANE* в качестве ингибиторов используются вода и спирт. Полярные компоненты блокируют кислотные центры

на поверхности ионообменной смолы, тем самым регулируя активность катализатора и усиливая избирательность образования димеров. Для получения максимального выхода высококачественного изооктена оптимизируются условия процесса в реакциях димеризации.

Если в реакционной смеси присутствуют другие олефиновые компоненты, такие как пропилен, *n*-бутены и изоамилен, образуется небольшое количество нежелательных компонентов C<sub>7</sub>, C<sub>9</sub> и других изомеров C<sub>8</sub>. В процессе NExOCTANE эти реакции протекают значительно медленнее, чем димеризация изобутилена, поэтому преобразованию подвергается лишь небольшая часть посторонних олефиновых компонентов.

Согласно следующей реакции изооктен гидрируется с образованием изооктана:



## ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА

Установка состоит из двух независимых друг от друга секций: димеризации изобутилена в изооктен и гидрирования изооктена до изооктана. На рис. 1.1.1 показана упрощенная технологическая схема процесса.

Димеризация изобутилена происходит в жидкой фазе над неподвижными слоями кислого ионообменного катализатора. Качество продукта, в особенности соотношение между димерами и олигомерами, регулируется рециркуляцией спирта от ступени отбора продукта к реакторам. Спирт образуется в реакторах димеризации при взаимодействии небольшого количества воды с присутствующими в сырье олефинами. Его содержание в поступающем в реактор сырье обычно поддерживается на уровне, обеспечивающем менее чем 10%-ное содержание олигомеров в изооктеновом продукте. Со ступени отбора продукта выводятся потоки изооктена, непрореагировавшего сырья (рафинат C<sub>4</sub>) и концентрированного спирта, возвращаемого в реактор. Рафинат C<sub>4</sub> не содержит оксигенатов и пригоден для дальнейшей переработки на установке алкилирования или гидрирования.

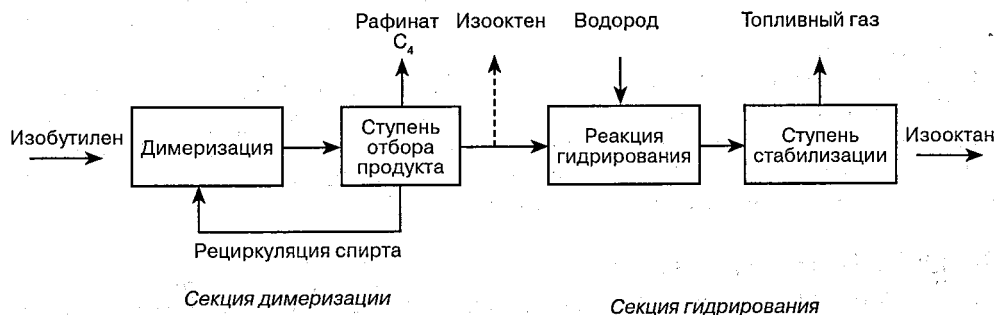


Рис. 1.1.1. Процесс NExOCTANE

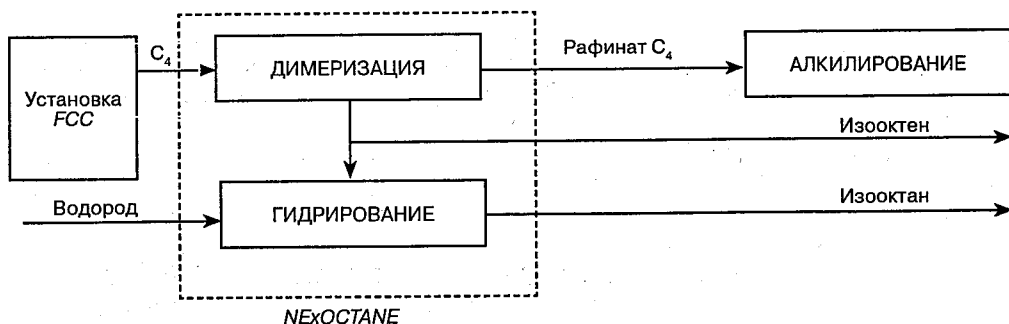


Рис. 1.1.2. Типичная схема интеграции процесса в схему нефтепереработки

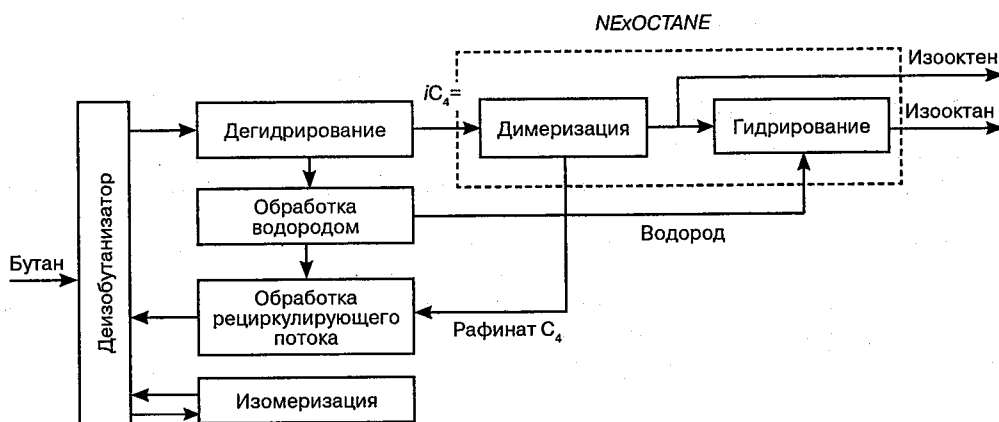


Рис. 1.1.3. Типичная схема интеграции процесса в схему комплекса дегидрирования

Секция гидрирования, кроме насыщения олефинов, также предназначена для снижения содержания серы в продукте. Секция состоит из струйного реактора гидрирования и ступени стабилизации продукта. Последняя предназначена для удаления непрореагировавшего водорода и легких компонентов, позволяя получать продукт с заданным давлением насыщенных паров.

В схему перерабатывающего завода или комплекса дегидрирования бутана процесс *NExOCTANE* встраивается так же, как и процесс производства МТБЭ. Одновременно с основным продуктом процесса — изобутиленом — на установке производится рафинат  $C_4$ . Суть типичной интеграции процесса в схему нефтепереработки показана на рис. 1.1.2, а в схему комплекса дегидрирования — на рис. 1.1.3.

## СВОЙСТВА ПРОДУКТА

Процесс *NExOCTANE* характеризуется отличной избирательностью и дает хороший выход изооктана (2,2,4-триметилпентан). Как изооктен, так и изооктан — превосходные компоненты бензина. Изооктен обладает значительно более высоким октановым чис-

лом смешения, чем изеооктан. Однако содержание олефинов в конечном продукте в некоторых случаях сильно ограничено.

Свойства продукта зависят от типа применяемого сырья. В табл. 1.1.1 представлены свойства изеооктена и изеооктана, полученных из изобутиленовой фракции (рафината  $C_4$ ) установки *FCC*, а также изеооктана, полученного из изобутиленовой фракции установки дегидрирования бутана.

Таблица 1.1.1. Свойства продуктов *NExOCTANE*

Показатель	Рафинат $C_4$ с установки <i>FCC</i>		Рафинат $C_4$ с установки дегидрирования бутана
	Изооктан	Изооктен	Изооктан
Плотность, г/см <sup>3</sup>	0,704	0,729	0,701
ОЧ <sub>и</sub> *	99,1	101,1	100,5
ОЧ <sub>м</sub> **	96,3	85,7	98,3
(ОЧ <sub>и</sub> + ОЧ <sub>м</sub> ) / 2	97,7	93,4	99,4
<i>RVP</i> , фунт/дюйм <sup>2</sup> (кгс/см <sup>2</sup> ) абс.	1,8 (0,126)	1,8 (0,126)	1,8 (0,126)

\* Октановое число (исследовательский метод; англ. *RONC*).

\*\* Октановое число (моторный метод; англ. *MONC*).

\*\*\* Упругость паров по Рейду.

В табл. 1.1.2 приведены октановые числа смешения изеооктена и изеооктана, полученных из продукта установки *FCC*. При испытаниях использовался базовый бензин, аналогичный бензину, отвечающему спецификациям *CARB* (*California Air Resources Board*). Табличные данные демонстрируют значительно более высокое октановое число смешения изеооктенов по сравнению с изеооктанами.

Таблица 1.1.2. Октановое число смешения базового бензина *CARB* (из продукта установки *FCC*)

Объем смешения, %	Изооктен			Изооктан		
	ОЧ <sub>и</sub> смешения ( <i>BRON</i> )	ОЧ <sub>м</sub> смешения ( <i>BMON</i> )	(ОЧ <sub>и</sub> + ОЧ <sub>м</sub> )/2	<i>BRON</i>	<i>BMON</i>	(ОЧ <sub>и</sub> + ОЧ <sub>м</sub> )/2
10	124,0	99,1	111,0	99,1	96,1	97,6
20	122,0	95,1	109,0	100,1	95,1	97,6
100	101,1	85,7	93,4	99,1	96,3	97,7

## ВЫХОД ПРОДУКТА

В табл. 1.1.3 показан общий материальный баланс процесса, сырьем для которого служит изобутилен с установок *FCC* и дегидрирования бутана. В первом случае содержание изобутилена во фракции принималось равным 22 %масс.; во втором — предполагалось, что изобутилена содержится 50 %масс., а остальное — изобутан. В обоих случаях качество рафината  $C_4$  было приемлемым либо для непосредственной переработки на установке алкилирования, либо для возврата в ступень изомеризации или дегидрирования одноименного комплекса. Заметим, что скорость выхода изеооктена и изеооктана зависит от содержания изобутилена в подаваемом сырье.

Таблица 1.1.3. Пример материального баланса установки *NExOCTANE*

Материальный баланс	Сырьё — рафинат C <sub>4</sub> , фунт/ч (барр./сут), с установок	
	FCC	дегидрирования бутана
Секция димеризации		
<i>Поступило:</i>		
рафинат C <sub>4</sub>	137 523 (16 000)	340 000 (39 315)
в том числе изобутилен	30 614 (3500)	170 000 (19 653)
<i>Получено:</i>		
изооктен	30 714 (2885)	172 890 (16 375)
рафинат C <sub>4</sub> (непрореагировавший)	107 183 (12 470)	168 710 (19 510)
Секция гидрирования		
<i>Поступило:</i>		
изооктен	30 714 (2885)	172 890 (16 375)
водород	581	3752
<i>Получено:</i>		
изооктан	30 569 (2973)	175 550 (17 146)
топливный газ	726	1092

## РАСХОД ЭНЕРГОНОСИТЕЛЕЙ

В табл. 1.1.4 приведены данные по потреблению энергоносителей для процесса *NExOCTANE*.

Таблица 1.1.4. Типичные данные по расходу энергоносителей на баррель продукта в сутки

Энергоноситель	Сырьё — рафинат C <sub>4</sub> с установок	
	FCC	дегидрирования бутана
Секция димеризации		
Пар, тыс. фунт/ч (тыс. кг/ч)	13 (5,9)	6,4 (2,9)
Вода на охлаждение, галлон/мин (л/мин)	0,2 (0,757)	0,6 (2,27)
Электроэнергия, кВт · ч	0,2	0,03
Секция гидрирования		
Пар, тыс. фунт/ч (тыс. кг/ч)	1,5 (0,7)	0,6 (0,27)
Вода на охлаждение, галлон/мин (л/мин)	0,03 (0,114)	0,03 (0,114)
Электроэнергия, кВт · ч	0,03	0,1

## ПРЕИМУЩЕСТВА ТЕХНОЛОГИИ *NExOCTANE*

**Долговечность катализатора димеризации.** В процессе *NExOCTANE* применяется патентованный катализатор на кислой ионообменной смоле, который поставляется исключительно для использования в технологии *NExOCTANE*. Испытания, проведенные компанией *Fortum*, показали, что ожидаемый срок его службы по меньшей мере в два раза превышает срок службы традиционных катализаторов.

**Малозатратная конструкция установки.** В процессе димеризации реакция протекает в непатентованных реакторах с неподвижным слоем катализатора. Существующие ре-



акторы МТБЭ можно, как правило, использовать без реконструкции. Для разделения и отбора продуктов применяется стандартное оборудование фракционирования. Возможно максимальное использование имеющегося оборудования отбора МТБЭ.

**Высокое качество продукта.** Результат сочетания катализатора избирательного действия на ионообменных смолах и оптимальных условий реакции димеризации — высочайшее качество продукта. В частности, октановая характеристика и удельный вес полученных продуктов будут лучше, чем у тех, что произведены на других каталитических установках или с помощью конкурирующих технологий.

**Современная технология гидрирования.** Процесс *NExOCTANE* обеспечивает чрезвычайно экономичную технологию гидрирования. Реактор струйной конструкции требует малых капиталовложений благодаря компактности и однократному проходу водорода, что исключает необходимость рециркуляционного компрессора. Применяются производимые в промышленном масштабе катализаторы гидрирования.

**Опыт промышленной эксплуатации.** Технология *NExOCTANE* промышленно эксплуатируется в Северной Америке на крупнейшем в мире заводе по производству изеооктана, основанном на дегидрировании бутана. Проект включает в себя новую установку гидрирования изеооктана.

## Глава 1.2

# ПРОЦЕСС СЕРНОКИСЛОТНОГО АЛКИЛИРОВАНИЯ КОМПАНИИ *STRATCO* С ОХЛАЖДЕНИЕМ ЭФФЛЮЕНТОМ

Дэвид К. Грейвс

*STRATCO*

*Leawood, Kansas*

## ВВЕДЕНИЕ

Процесс алкилирования, промышленное применение которого началось в 1938 г., получил колоссальное развитие во время Второй мировой войны. Первоначально он был вызван огромным спросом на высокооктановое авиационное топливо, однако в середине 1950-х гг. фокус внимания нефтепереработчиков сместился на алкилаты, используемые как компоненты автомобильного топлива. Впрочем, высокий по сравнению с другими компонентами уровень издержек сильно сдерживал спрос на алкилаты в течение 50–60-х гг. Программа поэтапного сокращения выбросов свинца, принятая Агентством США по охране окружающей среды, в 70–80-х гг. снова подстегнула спрос на алкилаты как на компоненты моторного топлива. По мере роста ограничений, накладываемых на мировую нефтеперерабатывающую промышленность, этот спрос всё продолжал возрастать. Конструкции установок алкилирования (новых и реконструированных) определялись не только размерами, но и их сочетанием, а также октановыми характеристиками продукта и техническими требованиями к чистоте воздуха. Движущей силой повышения спроса на алкилаты в США и других странах стало и ужесточение требований к содержанию олефинов, ароматических углеводородов, серы, *RVP* и к эксплуатационным характеристикам товарных бензинов. Кроме того, использование алкилатов дало дополнительную возможность поэтапного отказа от применения МТБЭ в США.

Реакция алкилирования — это соединение изобутана с легкими олефинами в присутствии сильной кислоты-катализатора. Получаемый продукт, состоящий в основном из широко разветвленных парафиновых углеводородов, представляет собой высокооктановый компонент бензина, характеризующийся низким давлением насыщенных паров. Хотя при высоких температурах реакция алкилирования может проходить и без катализатора, промышленное значение имеют только процессы, что протекают при температурах от низких до средних в присутствии катализаторов, в качестве которых выступают серная или плавиковая (фтористоводородная) кислоты. Несколько различных компаний в настоящее время проводят исследования с целью применения на промышленной основе твердых катализаторов алкилирования. Реакции, происходящие в процессе алкилирования, сложны, а их продуктом является алкилат с широким интервалом кипения. Оптимизацией рабочих условий можно добиться того, что большая часть продукта, характеризующаяся моторным октановым числом (ОЧм, англ. *MON*) до 95 и исследовательским (ОЧи, англ. *RON*) до 98, попадет в желаемый интервал кипения бензина.



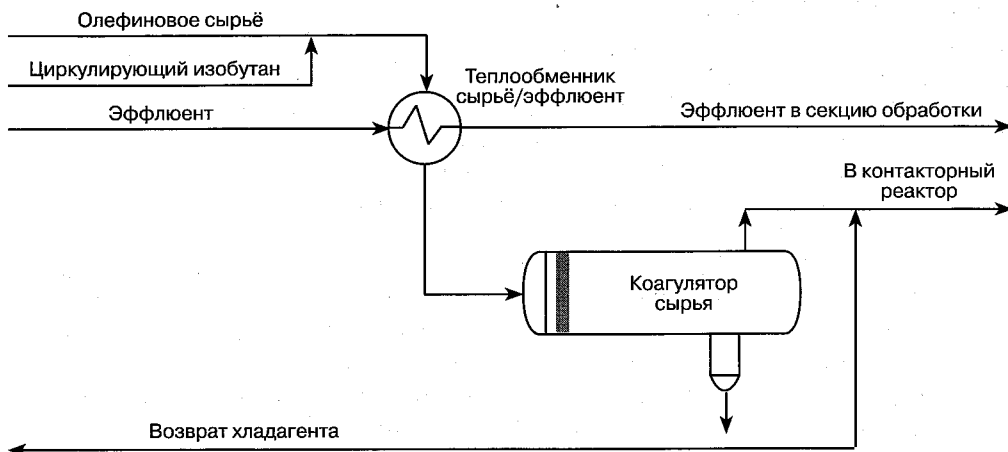


Рис. 1.2.2. Смешение и охлаждение сырья

лоты. В таких случаях установка оснащается параллельно работающими теплообменниками и коагуляторами.

«Сердце» технологии алкилирования *STRATCO* — контакторный реактор (рис. 1.2.3), представляющий собой герметичный горизонтальный сосуд, в котором находятся внутренняя циркуляционная труба, трубный пучок для хладагента и смесительное лопастное колесо. Углеводородное сырьё и серная кислота поступают со стороны лопастного колеса в циркуляционную трубу. При прохождении сквозь колесо смесителя образуется эмульсия, непрерывно циркулирующая в контакторном реакторе с очень высокой скоростью. Хорошее смешение и высокие скорости циркуляции минимизируют разность температур между любыми двумя точками зоны реакции до величин, не превышающих  $1^{\circ}\text{F}$  ( $0,6^{\circ}\text{C}$ ). Это уменьшает возможность образования локальных горячих зон, ведущих к ухудшению качества алкилата и повышающих вероятность коррозии. Интенсивное смешение в контакторном реакторе также обеспечивает равномерное распределение углеводородов в кислоте, что предотвращает образование локальных областей неоптимальных соотношений изобутана и олефинов, кислоты и олефинов, способствующих протеканию реакций полимеризации последних.

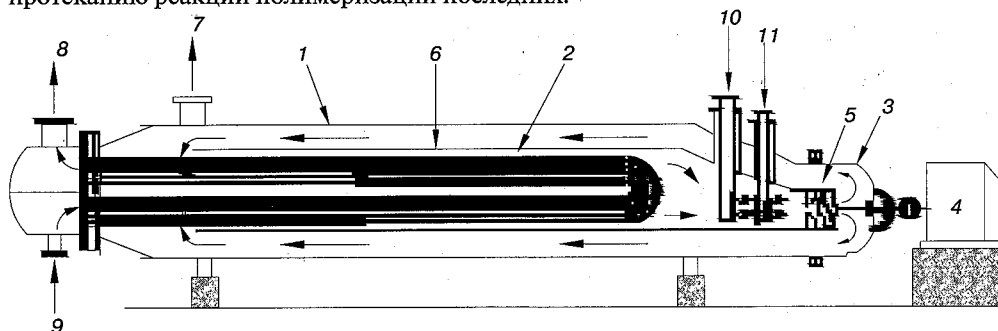


Рис. 1.2.3. Контактный реактор *STRATCO*: 1 — контакторный реактор; 2 — трубный пучок; 3 — гидравлическая головка; 4 — двигатель; 5 — лопастное колесо; 6 — циркуляционная труба; 7 — эмульсия в отстойник; 8 — выход хладагента; 9 — вход хладагента; 10 — кислота; 11 — углеводороды

На рис. 1.2.4 показана типичная компоновка контактного реактора и кислотоотстойника. С напорной стороны смесительного колеса реактора отбирается часть эмульсии, состоящая примерно из 50 %об. кислоты и 50 %об. углеводородов, и направляется в кислотоотстойник, где разделяется на две фазы: верхний слой — углеводородная фракция (эффлюент) и нижний — кислота. Затем углеводородная фракция, обогащенная кислотой, подается к всасывающей стороне колеса смесителя.

Для отвода теплоты реакции и регулирования температуры процесс алкилирования STRATCO предусматривает систему охлаждения эффлюентом. При таком способе охлаждения углеводородная фракция в контакте с сернокислотным катализатором поддерживается в жидкой фазе, поступая из кислотоотстойника в трубный пучок контактного реактора. Регулирующий клапан на линии стока эффлюента поддерживает в кислотоотстойнике избыточное давление около 60 фунт/дюйм<sup>2</sup> (4,2 кгс/см<sup>2</sup>).

Этого давления достаточно для предотвращения испарения в реакционной системе. На установках с несколькими контактными реакторами величины давления в кислотоотстойниках отличаются друг от друга примерно на 5 фунт/дюйм<sup>2</sup> (0,4 кгс/см<sup>2</sup>) — ровно настолько, чтобы обеспечить перепад давления, достаточный для последовательного прохождения кислоты.

Давление эффлюента, нисходящего с верха кислотоотстойника, при прохождении через регулирующий клапан снижается примерно до 5 фунт/дюйм<sup>2</sup> (0,35 кгс/см<sup>2</sup>). Часть этого потока испаряется, что снижает его температуру примерно до 35 °F (1,7 °C). По мере того как поток эффлюента снимает теплоту реакции, в трубном пучке контактного реактора происходит частичное испарение. Парожидкостная смесь достигает узла всасывающей ловушки и испарительного барабана, где происходит разделение паровой и жидкой фаз.

Узел всасывающей ловушки и испарительного барабана представляет собой двухсекционную емкость с общим паровым пространством. Жидкость насосом откачивается со стороны всасывающей ловушки и через сырьевые теплообменники направляется в секцию обработки. К испарительному барабану подается хладагент из секции охлаждения. Комбинированный поток пара поступает в секцию охлаждения.

Серная кислота в зоне реакции алкилирования служит катализатором. Теоретически катализатор, ускоряя химическую реакцию, не должен претерпевать изменений в ре-

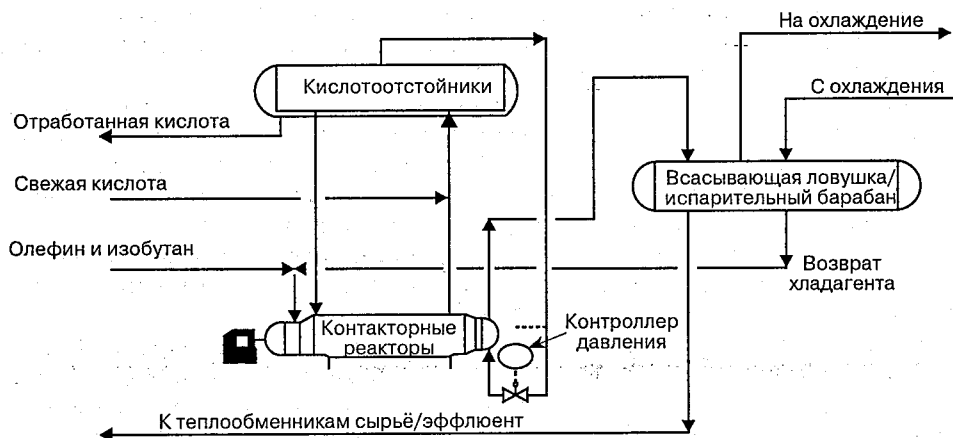


Рис. 1.2.4. Компоновка контактного реактора и кислотоотстойника

зультате реакции. В действительности же побочные реакции и наличие содержащихся в сырье примесей приводят к разбавлению кислоты. Для поддержания желаемой концентрации кислоты в линию ее возврата непрерывно вводится небольшое количество свежей кислоты, а из кислотоотстойника отбирается такое же количество отработанной.

На установках, оснащенных несколькими контакторными реакторами, последние обычно работают параллельно по углеводородному потоку и последовательно-параллельно — по кислоте, образуя максимум до четырех ступеней.

Концентрация отработанной кислоты регулируется скоростью подачи свежей кислоты и скоростью потока промежуточной кислоты между реакторами. Концентрацию определяют титрованием в лабораторных условиях. Компания *STRATCO* разработала оперативный поточный анализатор, позволяющий определять предельно допустимые рабочие концентрации со значительной точностью и надежностью.

При алкилировании с отдельной подачей индивидуальных олефинов оптимальная конфигурация кислотоотстойников зависит от типа перерабатываемых олефинов и относительной скорости их подачи. Например, *STRATCO* рекомендует перерабатывать пропилен при высокой концентрации кислоты, бутилены — при средней, амилены — при низкой. Оптимальная конфигурация для конкретной установки может предусматривать параллельную эксплуатацию нескольких зон реакции и затем последовательное каскадирование ее дополнительных зон. Для оптимальной переработки конкретного сырья *STRATCO* предусматривает сразу несколько вариантов конфигурации кислотных ступеней.

### Секция охлаждения

На рис. 1.2.5 показана наиболее часто применяемая компоновка секции охлаждения. Частично испаренный поток эффуэнта из реактора поступает в узел всасывающей ловушки и испарительного барабана, где происходит разделение паровой и жидкой фаз. Пары легких фракций сжимаются компрессором, приводимым в движение мотором или турбиной, и затем поступают в конденсатор.

Часть конденсата-охладителя выводится с установки или подается в депропанизатор. Оставшаяся часть испаряется через регулирующий клапан и поступает в экономайзер. Если в конструкцию включен депропанизатор, его нижний продукт также направляется в экономайзер. Последний работает при давлении, промежуточном между давлением конденсации и давлением всасывания компрессора. Жидкость экономайзера испаряется и подается в испарительный барабан.

Для снижения капитальных затрат можно исключить из схемы экономайзер, одновременно повысив сообщаемую компрессором энергию примерно на 7%. Другой вариант — включение в конструкцию экономайзера конденсатора частичной конденсации. Это позволит эффективно отделять охладитель от легких фракций, обогащая пропаном входной поток депропанизатора. В результате можно добиться снижения как капитальных, так и эксплуатационных затрат на депропанизатор. Второй вариант наиболее экономичен, если подаваемое на установку алкилирования сырьё обогащено пропаном и пропиленом (как правило, более чем 40 %об.).

Во всех конструкциях секции охлаждения конденсат из контура охлаждения до подачи в депропанизатор или вывода с установки обрабатывается для удаления примесей, в основном двуокиси серы ( $\text{SO}_2$ ). Эти примеси вызывают коррозию следующего далее по схеме оборудования. Двуокись серы образуется в результате окислительных реакций в реакционной секции и при разложении серосодержащих примесей в сырье.

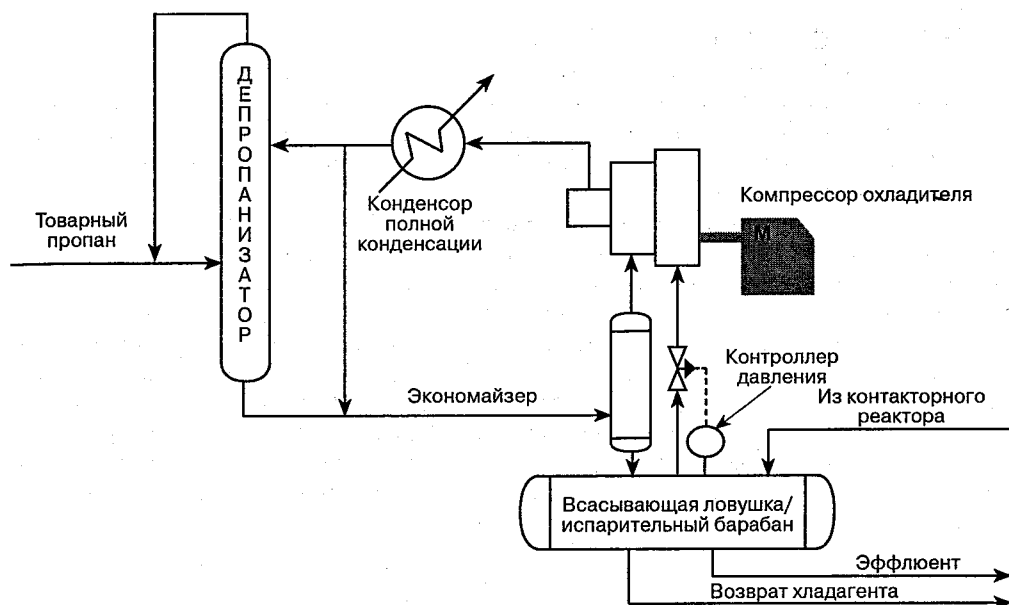


Рис. 1.2.5. Схема охлаждения с экономайзером

Конденсат контактирует во встроенном смесителе с 10–12%-ным раствором каустической соды и подается в барабан промывки. Отделенный после барабана углеводородный поток смешивается с технологической водой и поступает в коагулятор (рис. 1.2.6). Последний уменьшает унос каустика (NaOH) потоком углеводорода, что способствует предотвращению коррозионного растрескивания и закупоривания нижерасположенного оборудования. Ввод технологической воды в поток перед коагулятором способствует уменьшению уноса каустика в данном устройстве.

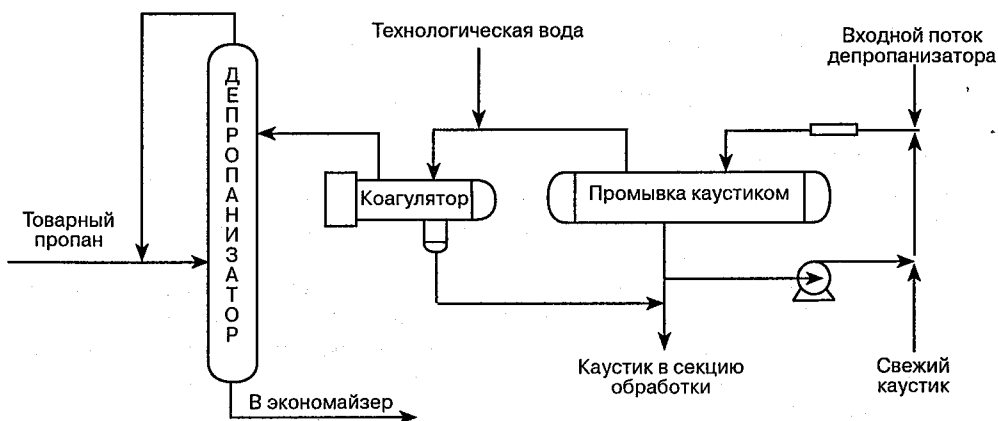


Рис. 1.2.6. Обработка входного потока депропаннизатора

### Секция обработки эффлюента

Поток эффлюента из реакционной секции содержит остаточные количества свободной кислоты, алкил- и диалкилсульфатов, являющихся побочными продуктами реакции серной кислоты с олефинами. Их общее название — *эфиры*. Алкилсульфат — агрессивный продукт, образующийся на всех установках сернокислотного алкилирования. Он вызывает коррозию и загрязнение последних.

Конструкция секции *STRATCO* для обработки эффлюента постоянно совершенствовалась в целях повышения эффективности и экономичности. В самых первых ее вариантах осуществлялась последовательная промывка каустиком и водой. До недавнего времени в состав стандартной конструкции *STRATCO* входила кислотная промывка с электростатическим осадителем с последующей промывкой щелочной водой. Современные установки алкилирования *STRATCO* содержат последовательно включенные коагулятор кислотной промывки, промывку щелочной водой и коагулятор водной промывки (рис. 1.2.7) или коагулятор кислотной промывки с последующей обработкой бокситом. Наиболее эффективными являются конструкции с коагулятором кислотной промывки/промывкой щелочной водой/коагулятором водной промывки и коагулятором кислотной промывки/обработкой бокситом.

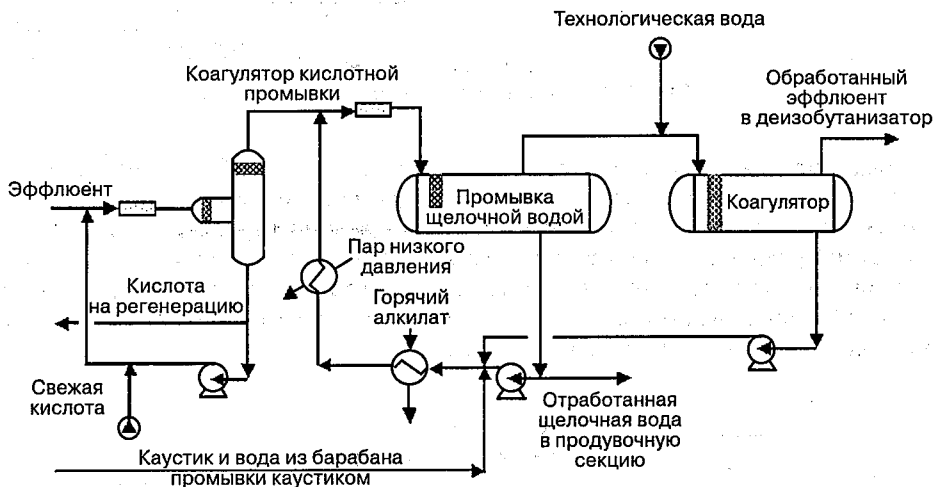


Рис. 1.2.7. Секция обработки эффлюента

### Секция фракционирования

Конструкция секций фракционирования новых установок алкилирования с охлаждением эффлюентом или самоохлаждением определяется составом подаваемого на установку сырья и техническими условиями на конечный продукт. Как было обозначено выше, реакции алкилирования активнее протекают в присутствии избытка изобутана. Для создания на входе и выходе контакторного реактора оптимального объемного соотношения от 7:1 до 10:1 требуется обильный возвратный поток. Таким образом, секция фракционирования установок алкилирования не просто разделяет продукты, но и обеспечивает возвратный поток изобутана.

Согласно требованиям парков смешения бензина, алкилаты многих современных установок должны иметь упругость паров по Рейду от 4 до 6 фунт/дюйм<sup>2</sup> (от 0,28



до  $0,42 \text{ кгс/см}^2$ ). Для снижения этого показателя необходимо удалить значительную часть *n*-бутана и изопентана. Трудновыполнимость условия низкого содержания  $C_{3+}$  в товарном *n*-бутане для деизобутанизатора требует установки колонны дебутанизации (рис. 1.2.8). Как правило, дебутанизатор требуется, если содержание  $C_{3+}$  в товарном *n*-бутане должно быть менее 2% по жидкому объему.

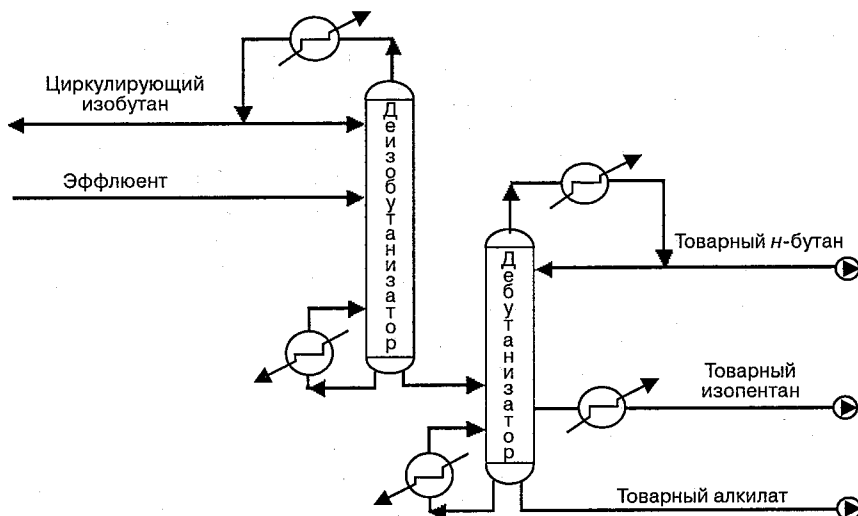


Рис. 1.2.8. Система фракционирования

Если высокая чистота товарного *n*-бутана не требуется, иногда достаточно более простая система, состоящая из деизобутанизатора. Для установки, перерабатывающей сырьё высокой чистоты (например, изобутан и изобутилен с установки дегидрирования), применима простейшая система фракционирования. В таких случаях для создания циркулирующего потока изобутана, выработки товарного алкилата с низкой упругостью паров по Рейду и небольшого количества товарного изопентана может быть использована единственная фракционирующая колонна, не требующая орошения и содержащая значительно меньше тарелок, чем деизобутанизатор.

### Продувочная секция

При возможных срабатываниях перепускного клапана кислотные пары направляются в барабан продувки. Туда же поступает и отработанная кислота из кислотоостойника. Там из нее удаляются остаточные углеводороды; кроме того, барабан служит ей в качестве буфера. Кислый парообразный продукт из барабана подается в продувочный паровой скруббер. В шеститарелочном скруббере кислые пары противотоком контактируют с циркулирующим 12%-ным раствором каустика (рис. 1.2.9).

## СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ

Ниже приводится важная проектная информация, касающаяся процесса *STRATCO* сернокислотного алкилирования со съемом теплоты реакции эфлюентом.

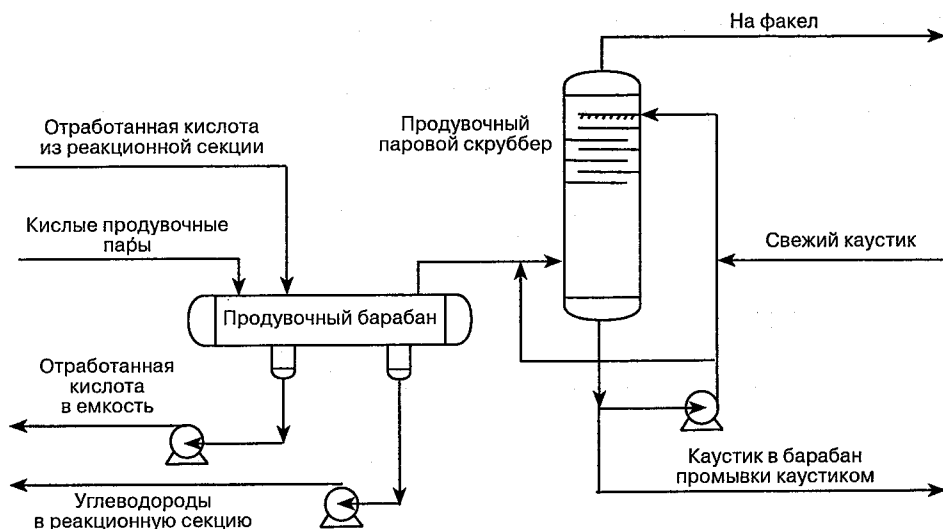


Рис. 1.2.9. Система продувки

### Контакторный реактор *STRATCO*

Для протекания реакции алкилирования необходимо, чтобы олефиновое сырьё прямоточно контактировало с сернокислотным катализатором при большом избытке изобутана. В противном случае активируются реакции полимеризации, что приводит к получению тяжелого низкооктанового продукта и высокому расходу кислоты.

Еще в начале развития алкилирования контакторный реактор *STRATCO* был признан самым лучшим, поскольку позволял получать продукт высокого качества при минимальном расходе кислоты. Несмотря на это, специалисты компании *STRATCO* продолжают совершенствовать его конструкцию, повышая активность и селективность реакции алкилирования. Далее перечислены некоторые из этих усовершенствований.

Современный реактор имеет эксцентрический корпус, в отличие от концентрического у более старых моделей. Эксцентрическая конструкция корпуса обеспечивает наилучшее смешение кислоты и углеводородов и исключает какие-либо зоны застоя, где могут происходить реакции полимеризации. В результате улучшается качество продукта и существенно снижается расход кислоты.

Конструкция теплообменного трубного пучка в реакторе способствует беспрепятственному движению реакционной смеси вокруг труб, улучшению теплопередачи, минимальному перепаду температур в реакционной зоне и, как следствие, оптимизации условий реакции. Площадь теплообмена в современном реакторе на 15% больше, чем в предыдущих моделях. Это увеличивает пропускную способность реактора и открывает возможности для дальнейшей оптимизации условий реакции.

Конструкция внутреннего распределителя сырья изменена таким образом, чтобы обеспечить прямоточный контакт кислотного катализатора и олефино-изобутановой смеси в начальной точке движения.

Гидравлическая головка контакторного реактора имеет современную систему механического уплотнения вставного типа. В результате система уплотнения характеризуется продланным сроком службы, более надежна и удобна в эксплуатации. *STRATCO*

использует два типа механических уплотнений: одинарное с тефлоновыми подшипниками скольжения и сдвоенное с шарикоподшипниками. В случае необходимости контакторные реакторы *STRATCO* можно выводить из эксплуатации по отдельности. Если при нормальной работе требуется замена уплотнения, реактор можно отключить, отремонтировать и вернуть в эксплуатацию менее чем за 24 ч.

### Оптимизация условий процесса

Для обеспечения оптимальных условий реакции алкилирования и общего улучшения работы установки в процесс внесено несколько изменений. Далее описаны некоторые из них.

Применение коагулирующей среды уменьшает время пребывания кислоты в кислотостойнике, что препятствует началу нежелательных реакций полимеризации в нем. Отделение углеводородного продукта от кислоты происходит в две ступени коагуляции: на первой отделяется 90 %об. кислоты, которая возвращается в контакторный реактор; на второй ступени скорость уноса кислоты снижается до 10–15 мл/м<sup>3</sup>. Это по крайней мере в три раза меньше, чем при обычном гравитационном осаждении, для которого характерен унос кислоты в поток углеводородов в размере 50–100 мл/м<sup>3</sup>.

На установку непрерывно подается свежая серная кислота; отработанная, соответственно, постоянно отбирается. В многореакторных установках кислота движется последовательно от реактора к реактору. Таким образом, ее концентрация вдоль контура поддерживается на максимально эффективном уровне, не изменяясь в отдельно взятой точке с течением времени. Такой способ перемещения потока кислоты обеспечивает постоянную оптимизацию концентрации последней при высокой устойчивости процесса.

Олефиновое и изобутановое сырьё перед поступлением в реактор и контактом с кислотным катализатором смешивается и вводится в него в виде однородного потока.

Алкилсульфаты вымываются в коагуляторе свежей кислотой и теплой щелочной водой. Для удаления остатков каустика из тяжелого алкилата поток промывается свежей технологической водой, а затем пропускается через коагулятор для удаления свободной воды перед подачей в деизобутанизатор. Такой подход сменил применявшуюся в более старых конструкциях систему промывки каустиком и водой.

Система фракционирования может работать с подпиточным изобутаном любой чистоты, исключив необходимость его предварительного фракционирования.

Установка алкилирования сконструирована таким образом, чтобы максимально использовать все возможности снабжения энергоносителями, которыми располагает нефтеперерабатывающий завод (НПЗ). В зависимости от этих возможностей компрессор охлаждения и реакторы в целях снижения эксплуатационных затрат могут получать привод как от паровых турбин, так и от электродвигателей.

В настоящее время *STRATCO* применяет каскадную систему промывки каустиком, что позволяет свести к минимуму объем и концентрацию отходов каустика установки алкилирования. Свежий каустик вводится в скруббер очистки продувочного пара, откуда поступает в систему промывки каустиком входного потока депропанизатора, а затем в узел промывки щелочной водой. Единственный вид отходов установки алкилирования, содержащий каустик — это отработанная щелочная вода. Каустик содержится в ней в очень малых концентрациях (менее 0,05 %масс.) и полностью нейтрализуется в системе нейтрализации, прежде чем попасть в водоочистные сооружения НПЗ. Так как каскадная система поддерживает непрерывную подачу подпиточного каустика, она обладает дополнительными преимуществами, которые выражаются в том, что ослабля-

ются требования к контролю и снижается вероятность неудовлетворительной обработки вследствие недостаточной концентрации каустика.

## СРАВНЕНИЕ ПРОЦЕССОВ СЕРНОКИСЛОТНОГО АЛКИЛИРОВАНИЯ

Важнейшие параметры, влияющие на качество продукта установки сернокислотного алкилирования, — это температура, качество смешения, скорость потоков, а также концентрация кислоты и подаваемого в реакторы изобутана. Соответствие алкилата требованиям к октановому числу можно обеспечить разными способами.

*STRATCO*, выйдя за рамки привычного представления процесса алкилирования, разработала уникальную патентованную технологию раздельной переработки различного олефинового сырья. Эта технология способна улучшить качество продукта по сравнению с переработкой тех же олефинов в виде смеси.

Основные виды сернокислотного алкилирования — это процесс *STRATCO* с отводом теплоты реакции охлажденным эфлюентом и процесс с самоохлаждением. Оба процесса по-разному обеспечивают требуемое качество продукта. Ниже рассматриваются их конструктивные различия и влияние последних на функциональность и надежность.

### Охлаждение и температурный контроль

В процессе *STRATCO* с отводом теплоты реакции эфлюентом используется система из реактора, заполненного жидкостью, и кислотоотстойника. Съем избытка теплоты реакции производится с помощью трубного пучка, встроенного в реактор. В процессе с самоохлаждением теплота реакции отводится путем эксплуатации реактора при давлении, обеспечивающем кипение кислотно-углеводородной смеси. Поэтому в самоохлаждаемом реакторе и кислотоотстойнике над смешанными жидкими фазами находится паровая фаза. Обе системы способны работать в одном и том же температурном диапазоне. Однако система *STRATCO* значительно более удобна в эксплуатации. Температурный контроль в процессе *STRATCO* осуществляется проще, чем при самоохлаждении. Для контроля рабочей температуры всех контакторных реакторов в зоне реакции используется давление в барабане испарения охладителя. В самоохлаждаемом процессе для контроля температуры и поддержания перетока жидкости между зонами реактора необходимы две или более зоны отбора давления.

Для надлежащей работы реактора сернокислотного алкилирования большое значение имеет тщательный контроль кислотно-углеводородного соотношения. В этом смысле система *STRATCO* обладает наибольшими эксплуатационными преимуществами. Так как контакторный реактор работает в режиме полного заполнения жидкостью, переток между реактором и кислотоотстойником осуществляется самотеком. Гидравлика системы реактор — кислотоотстойник разработана так, чтобы кислотно-углеводородное соотношение поддерживалось на оптимальном уровне, если уровень кислоты в кислотоотстойнике находится в надлежащем интервале. Кислотно-углеводородное соотношение в контакторном реакторе легко проверить путем непосредственного измерения. Напротив, при самоохлаждаемом процессе для контроля кислотно-углеводородного соотношения в реакторе требуется совершать действия с внешним возвратным потоком кислоты. В результате кислотно-углеводородное соотношение в разных зонах смешения различается и не может быть легко измерено.

Система реактор — кислотоотстойник, кроме того, разработана так, чтобы максимально уменьшить запас кислоты в кислотоотстойнике. Сведение к минимуму запаса несмешанной кислоты замедляет нежелательные побочные реакции, что улучшает качество продукта и снижает расход кислоты. Быстрое и четкое разделение кислоты и углеводородов в кипящем самоохлаждаемом процессе осуществить значительно труднее.

Система с охлаждением эфлюентом, работая при той же температуре, ввиду сопротивления теплопередаче в трубном пучке требует несколько большей мощности компрессора охлаждения, чем система с самоохлаждением.

## Смешение

Задача смешения для установки серноокислотного алкилирования включает в себя: 1) смешение изобутана и олефина вне реактора; 2) способ введения сырья; 3) интенсивность смешения внутри реактора. Выработка алкилата наилучшего качества при наименьшем расходе кислоты достигается в следующих случаях:

- когда «локальное» соотношение изобутана и олефина в зоне смешения максимизируется путем предварительного смешения олефинового и изобутанового сырья;
- подаваемое сырьё быстро диспергирует в кислотно-углеводородную эмульсию;
- интенсивное смешение создает наибольшую площадь поверхности контактирования.

В процессе *STRATCO* с охлаждением эфлюентом весь изобутан, подаваемый в реакторы, предварительно смешивается с олефином, что приводит к максимизации концентрации изобутана в точке подачи. Подаваемая смесь быстро диспергирует в кислотный катализатор через специальную впрыскивающую форсунку. Смешение происходит при прохождении кислотно-углеводородной эмульсии через лопастное колесо гидроголовки и при циркулировании ее через трубный пучок.

Трубный пучок в контакторном реакторе является неотъемлемой частью системы смешения. При наилучшем смешении в реакторе образуется эмульсия с большой поверхностью раздела фаз (несмотря на процесс теплопередачи) и создается однородное распределение углеводородов в кислоте. Интенсивное смешение снижает градиент температур в реакторе емкостью 11,5 тыс. галлонов (43,5 тыс. л) до величины менее 1 °F (0,6 °C). В результате происходит подавление реакций полимеризации в пользу реакции алкилирования. Хорошее смешение особенно важно, когда олефиновое сырьё содержит пропилен.

В процессе с самоохлаждением лишь часть изобутана подвергается предварительному смешению с олефином. Поэтому при первом контакте сырья с кислотным катализатором местная концентрация изобутана меньше. Менее интенсивное смешение в процессе с самоохлаждением может привести к неравномерному распределению углеводородов в кислоте. Как следствие, нет возможности легко контролировать тонко диспергированный в кислотной эмульсии углеводород в различных зонах реакции. Чтобы компенсировать недостаточное смешение, процесс алкилирования с самоохлаждением приходится проводить при очень низких скоростях и температурах.

## Концентрация кислоты

Система кислотного каскадирования, применяемая *STRATCO*, обеспечивает более высокую концентрацию кислоты в зоне реакции, чем крупные реакторы с самоохлажде-

нием. Повышение средней крепости кислоты дает алкилат с более высоким октановым числом при меньшем расходе кислоты. Специалисты компании *STRATCO* провели исследования на опытных установках, позволившие оптимизировать кислотную каскадную систему для установок различной производительности. Для компенсации этого отставания крупные самоохлаждаемые реакторы приходится рассчитывать на меньшие скорости и/или более низкие рабочие температуры.

### Концентрация изобутана и время пребывания в реакторе

Так как контакторный реактор работает в режиме полного заполнения, для реакции доступен весь изобутан, подаваемый в реактор. В процессе с самоохлаждением для необходимого понижения температуры часть изобутана, подаваемого в реактор, испаряется. При прохождении по реактору изобутан также разбавляется продуктами реакции. Чтобы поддержать на нужном уровне концентрацию изобутана в жидкой фазе, скорость возвратного потока в процессе *STRATCO* и степень чистоты в самоохлаждаемом процессе должны быть увеличены. Это компенсирует разбавление и испарение изобутана. Поэтому затраты на эксплуатацию деизобутилизатора в самоохлаждаемом процессе будут выше, если более низкую концентрацию изобутана не компенсировать регулированием таких параметров, как объемная скорость или температура.

Исследования показали, что триметилпентаны, алкилаты с наивысшим октановым числом, претерпевают изменения при длительном контакте с кислотой. Поэтому желательно как можно быстрее удалить товарный алкилат из реактора после его получения. Контактные реакторы *STRATCO* работают по углеводороду параллельно, и в них это условие выполняется лучше, чем при последовательной работе реакционных зон в реакторах с самоохлаждением.

### Надежность

Одними из ключевых факторов, определяющих надежность работы установки алкилирования, являются число и тип необходимых в реакционной зоне механических уплотнений.

Каждый контакторный реактор имеет одно механическое уплотнение. *STRATCO* производит два типа механических уплотнений: одинарное с тефлоновыми подшипниками скольжения и сдвоенное уплотнение с шарикоподшипниками, контактирующее с жидкостью гидравлического затвора. При необходимости контакторные реакторы *STRATCO* можно по отдельности изымать из эксплуатации. Если при нормальной работе требуется замена уплотнения, реактор можно отключить, отремонтировать и вернуть в эксплуатацию менее чем за 24 ч.

Число механических уплотнений, необходимых для систем с самоохлаждаемыми реакторами, больше. Необходимы смеситель для каждого отсека реактора и насос для возврата кислоты. Работающие всухую уплотнения, часто применяемые в самоохлаждаемых реакторах, имеют меньший срок службы, чем сдвоенные механические уплотнения *STRATCO*. Хотя существуют специальные смесители, позволяющие менять механические уплотнения без остановки реактора, правила безопасности многих НПЗ требуют остановки реактора для такого обслуживания. Остановка смесителя в случае отказа уплотнения или вала смесителя является обычным делом. Поэтому если не остановить реактор для производства ремонтных работ, качество продукта ухудшится.

## Раздельная переработка различного олефинового сырья

Состав олефинового сырья, как правило, не является независимым параметром установки алкилирования. *STRATCO* разработала уникальную патентованную технологию, позволяющую раздельно подавать и алкилировать различное олефиновое сырьё. С применением этой технологии каждый вид олефинового сырья может реагировать в оптимальных условиях без отрицательного наложения факторов, которое имеет место при совместном алкилировании. Эта технология дает преимущества при переработке смесей пропилена, бутилена и амилена, а также смесей изо- и *n*-олефинов. В результате требования к качеству товарного алкилата могут быть удовлетворены при более экономичных условиях процесса.

## ДАННЫЕ ПРОМЫШЛЕННОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ

Около 35% мирового производства алкилата и 74% производства продуктов сернокислотного алкилирования приходится на долю технологии алкилирования *STRATCO*. Из 276 тыс. барр./сут прироста продукции алкилирования с 1991 по 2001 г. около 81% дала технология *STRATCO*.

### Капиталовложения и затраты на энергоносители

В табл. 1.2.1. приведена суммарная внутренняя сметная стоимость для новых установок алкилирования *STRATCO* с охлаждением реакционной смеси продуктами реакции.

Потребление энергоносителей и химикатов установкой алкилирования может изменяться в широких пределах в зависимости от состава сырья, технических условий на продукт и вариантов конструкции. Приведенные в табл. 1.2.2 величины представляют

**Таблица 1.2.1.** Примерная расчетная стоимость установок алкилирования, тыс. долл./барр. ( $\pm 30\%$ )\*

Производительность, тыс. барр./сут	Суммарные затраты на сооружение, тыс. долл./барр. <sup>1</sup>
5	5
12	4,5
20	4

\* На основании данных НПЗ северного побережья Мексиканского залива в середине 1999 г.

**Таблица 1.2.2.** Расчетные затраты на энергоносители и химреагенты (на баррель товарного алкилата)

Показатель	Значение
Электроэнергия, кВт	15
Охлаждающая вода, галлонов (л)	1370 (5185)
Технологическая вода, галлонов (л)	4 (15)
Пар, фунтов (кг)	194 (88)
Свежая кислота, фунтов (кг)	13 (5,9)
NaOH, фунтов (кг)	0,05 (0,023)

<sup>1</sup> Здесь и далее, кроме специально оговоренных случаев, все расчеты производятся в долларах США. — *Примеч. отв. ред.*

собой средние значения для множества проектов за последние несколько лет, отражая главным образом данные для бутиленового сырья с водяным охлаждением и электроприводом компрессоров и контакторных реакторов. За последние годы потребление пара и охлаждающей воды возросло вследствие ужесточения требований к товарному алкилату по упругости паров. Расход кислоты, показанный в таблице, не учитывает ее расход на примеси в сырье.

Подробнее о свойствах алкилата и процессе алкилирования с охлаждением эфлюентом *STRATCO* можно узнать на сайте [www.stratco.dupont.com](http://www.stratco.dupont.com).

## ЛИТЕРАТУРА

1. D. C. Graves, K. E. Kranz, D. M. Buckler, and J. R. Peterson, "Alkylation Best Practices for the New Millennium," NPRA Annual Meeting in Baton Rouge, La., 2001.
2. D. C. Graves, "Alkylation Options for Isobutylene and Isopentane," ACS meeting, 2001.
3. J. R. Peterson, D. C. Graves, K. E. Kranz, and D. M. Buckler, "Improved Amylene Alkylation Economics," NPRA Annual Meeting, 1999.
4. K. E. Kranz and D. C. Graves, "Olefin Interactions in Sulfuric Acid Catalyzed Alkylation," Arthur Goldsby Symposium, Division of Petroleum Chemistry, 215th National Meeting of the American Chemical Society (ACS), Dallas, Tex., 1998.
5. D. C. Graves, K. E. Kranz, J. K. Millard, and L. F. Albright, *Alkylation by Controlling Olefin Ratios*. Patent 5,841,014, issued 11/98.
6. D. C. Graves, K. E. Kranz, J. K. Millard, and L. F. Albright, *Alkylation by Controlling Olefin Ratios*. Patent 6,194,625, issued 2/01.



# Глава 1.3

## ПРОЦЕСС АЛКИЛИРОВАНИЯ *ALKYLENE*<sup>™</sup>

### КОМПАНИИ *UOP* НА ТВЕРДОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Сара Розелер  
*UOP LLC*  
Des Plaines, Illinois

#### ВВЕДЕНИЕ

Процесс *Alkylene* компании *UOP*<sup>1</sup> представляет собой конкурирующую и промышленно доступную альтернативу технологиям жидкокислотного алкилирования изобутана легкими олефинами. Алкилат — один из основных компонентов бензинов, имеющий высокое октановое число, низкую *RVP*, летучесть и низкое содержание серы. Он состоит главным образом из разветвленных парафиновых углеводородов. Продиктованное законодательством изменение технических условий на бензин повысит важность алкилатов и сделает их компонентом для получения «идеально чистых» топлив. Существующие технологии жидкокислотного алкилирования, несмотря на доказанную ими надежность, являются объектом растущего политического и законодательного давления ввиду требований по снижению рисков для окружающей среды и обеспечению безопасности людей путем усиления контроля и профилактики. Привлекательной альтернативой жидкокислотным технологиям являются технологии алкилирования с твердым катализатором, такие как процесс *Alkylene*.

*UOP* разработала процесс *Alkylene* в конце 1990-х гг. в ответ на потребность промышленности в альтернативе технологиям жидкокислотного алкилирования. Первые попытки показали удовлетворительные свойства получаемого алкилата, но срок службы катализаторов исчислялся лишь часами. Кроме того, их регенерация была затруднительной и требовала выжигания углерода. Были опробованы, но не нашли промышленного применения катализаторы в виде пористой матрицы, пропитанной кислотой. *UOP* изобрела стойкий высокоактивный и селективный катализатор *HAL-100*, который легко регенерируется и не требует высокотемпературного выжига углерода. Получаемый продукт сравним по качеству с продуктами жидкокислотных технологий.

#### ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА

Олефины реагируют с изобутаном на поверхности катализатора *HAL-100*, образуя сложную смесь изоалканов — алкилат. Основными составляющими алкилата являются триметилпентаны, имеющие высокое октановое число смешения — порядка 100. Диметилгексаны (ДМГ) имеют меньшее октановое число смешения и присутствуют в алкилате в различных концентрациях.

Алкилирование протекает по карбений-ионному механизму (рис. 1.3.1). Сложные пути реакции включают в себя этапы инициации, распространения и переноса водорода. Вторичными реакциями являются полимеризация, изомеризация и крекинг с образованием других изоалканов, включая такие, углеродные числа которых не кратны

<sup>1</sup> От *Universal Oil Products* (первоначальное название компании). — *Примеч. отв. ред.*

четырем. Продукты первичной реакции образуются путем реагирования изобутана с такими олефинами, как пропилен, бутены и амилены. Ключевой этап реакции — протонирование легкого олефина на поверхности твердого катализатора с последующим присоединением олефина к карбкатиону  $C_4$  и образованием карбкатиона  $C_8$ . Перенос водорода от другой молекулы изобутана образует парафин  $C_8$ . Вторичные реакции дают менее желательные продукты как легче, так и тяжелее высокооктановых продуктов  $C_8$ . В жидкокислотных технологиях, в отличие от процесса *Alkylene*, обнаруживается полимеризация до кислоторастворимого масла, что повышает расход кислоты и снижает выход продукта. Процесс *Alkylene* характеризуется минимальной полимеризацией, а алкилат является более легким, чем алкилат фтористоводородных или сернокислотных технологий.

К условиям алкилирования, благоприятствующим образованию высокооктанового триметилпентана, относятся низкая температура процесса, высокие локализованные изобутан-олефиновые соотношения и короткое время контакта между реагентом и катализатором. Процесс *Alkylene* обеспечивает быстрый и тесный контакт углеводорода и катализатора с образованием целевого продукта, высокий выход и эффективное отделение алкилата от катализатора при минимальных нежелательных вторичных реакциях. Алкилат по качеству сравним с алкилатом жидкокислотных технологий, выгодно отличаясь от него тем, что тяжелые кислоторастворимые масла не образуются. Катализатор аналогичен другим катализаторам гидропроцессов, применяемым на НПЗ. Условия процесса умеренны и не требуют оборудования из дорогостоящих или специальных материалов. Рабочие параметры — температура в реакторе, время контакта, соотношение изобутаны/олефины и катализатор/олефины.

Сырьё, подаваемое на установку *Alkylene*, сушится и обрабатывается с целью удаления примесей: диолефинов, оксигенатов, азота и серы. В жидкокислотных технологиях эти примеси увеличивают расход кислоты, снижают ее концентрацию и способствуют обра-

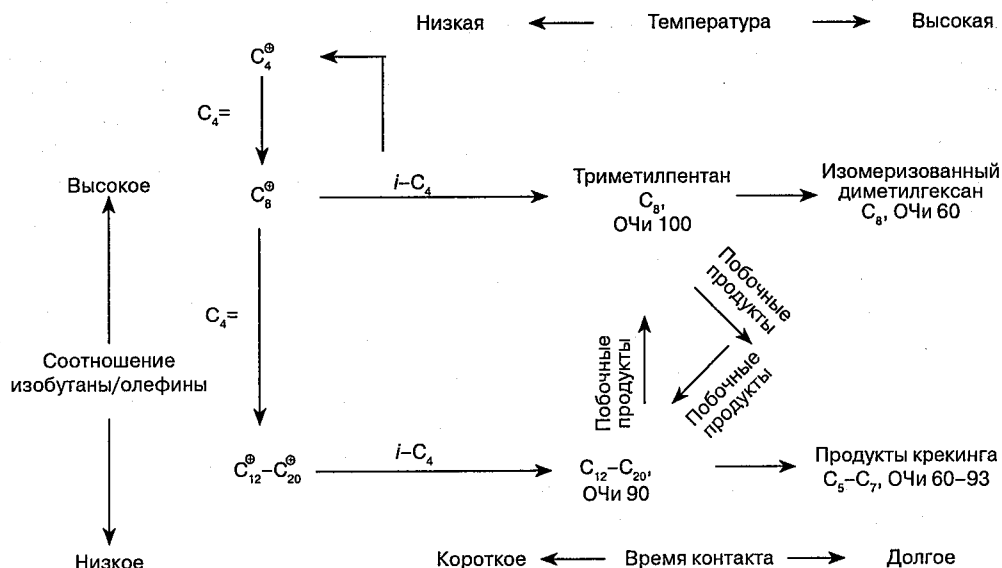


Рис. 1.3.1. Механизм реакции

зованию кислоторастворимого масла. Технология избирательного гидрирования компании *Hüel* (лицензия — *UOP*), насыщает диолефины до соответствующего моноолефина и изомеризует бутен-1 до бутена-2. 2,2,3-Триметилпентаны в алкилате, образуемые в результате реакции изобутана с бутеном-2, более предпочтительны, чем 2,2-ДМГ — результат алкилирования изобутана бутен-1ом.

Потоки олефинового и изобутанового сырья (рис. 1.3.2) объединяются и подаются в реактор из углеродистой стали, оснащенный регенератором катализатора (рис. 1.3.3). Система реактор — регенератор обеспечивает постоянство качества и высокий выход продукта, а также продлевает работу установки. Жидкие углеводородные реагенты переносят катализатор вдоль контура реактора с меньшей скоростью, чем в других процессах с подвижным слоем катализатора. Время контакта исчисляется минутами, что достаточно для завершения первичных реакций и сведения к минимуму вторичных. Катализатор и углеводороды в ходе реакции хорошо перемешиваются и легко разделяются вверху реактора. Катализатор регенерируется путем обычного гидрирования тяжелого алкилата, осевшего на его поверхности. Расход водорода при этом минимален, поскольку количество тяжелого алкилата, адсорбированного на поверхности катализатора, незначительно. Процесс регенерации чрезвычайно эффективен, и катализатор практически полностью восстанавливается. Жидкофазный процесс, благодаря смазывающему действию жидкости, способствует снижению абразивного износа, в отличие от других процессов с циркулирующим катализатором. Скорости движения катализатора и углеводородов ниже, чем в других процессах. Всё это сводит к минимуму потребность в замене катализатора.

Циркуляция катализатора поддерживается до достижения расчетного соотношения катализатор/олефины. Катализатор поступает в регенератор, где при сравнительно умеренных условиях удаляются остатки тяжелых соединений, и активность катализатора восстанавливается. Алкилат из реактора поступает в секцию фракционирования, аналогичную секциям фракционирования жидкокислотных процессов, откуда непрореагировавший изобутан возвращается в реактор, а товарный алкилат выводится с установки.

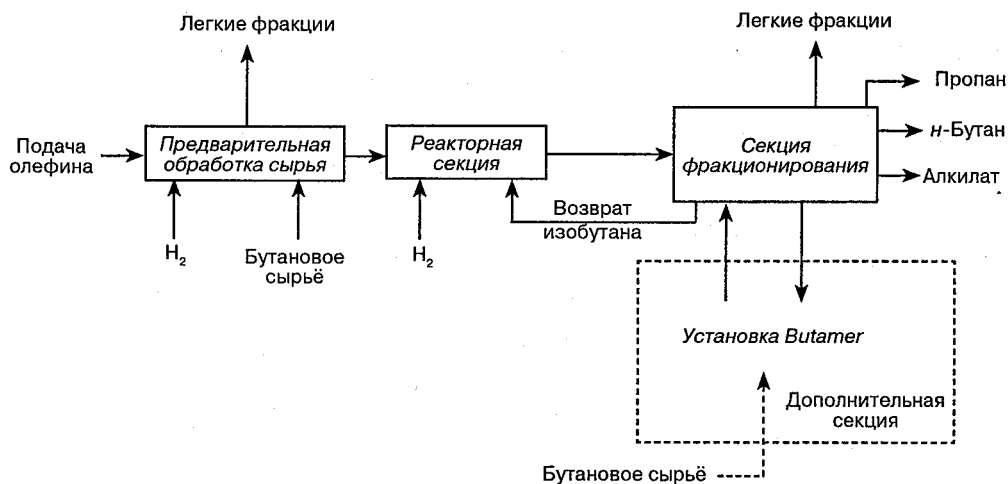
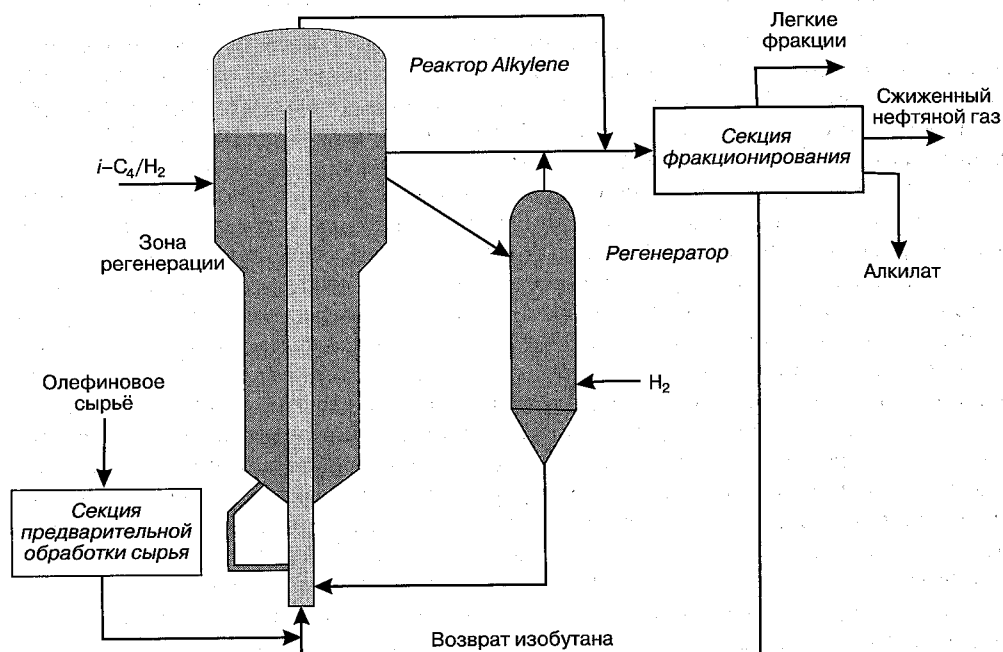


Рис. 1.3.2. Поточная схема процесса *Alkylene*

Рис. 1.3.3. Схема процесса *Alkylene*

## ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОЦЕССА

Катализатор *HAL-100* процесса *Alkylene* обладает высокой кислотностью, способствующей протеканию целевых реакций. Он имеет оптимальные размеры частиц и распределение пор, способствующие массопереносу реагентов и продуктов внутрь массы катализатора и из нее. Катализатор производится в промышленных масштабах и характеризуется высокой физической прочностью и очень низкой истираемостью. Скорость истирания на несколько порядков ниже, чем у катализаторов аналогичных процессов.

*HAL-100* проходил испытания на стойкость в течение 9 мес. и показал отличную стойкость, обеспечив высокое качество товарного алкилата. Основные показатели процесса — температура, соотношение изобутаны/олефины и катализатор/олефины. Оптимизация, направленная на достижение высокой производительности и экономической отдачи, привела к созданию технологии процесса, конкурентоспособной с традиционными жидкокислотными технологиями (рис. 1.3.4).

Также исследовались различные виды легкого олефинового сырья, в том числе пропилен, бутилены и амилены. Основной причиной временной дезактивации катализатора является закупорка активных участков тяжелыми углеводородами. По молекулярной массе они существенно меньше, чем кислоторастворимое масло. Тяжелые углеводороды легко удаляются с поверхности катализатора при его контакте с водородом и изобутаном. Они включаются в суммарный товарный алкилат и учитываются в свойствах алкилата, производимого процессом *Alkylene*.

Отложение тяжелых углеводородов на поверхности катализатора зависит от рабочих условий и состава сырья. Для продления срока службы катализатора и повышения экономических показателей оптимизируют условия паровой регенерации.

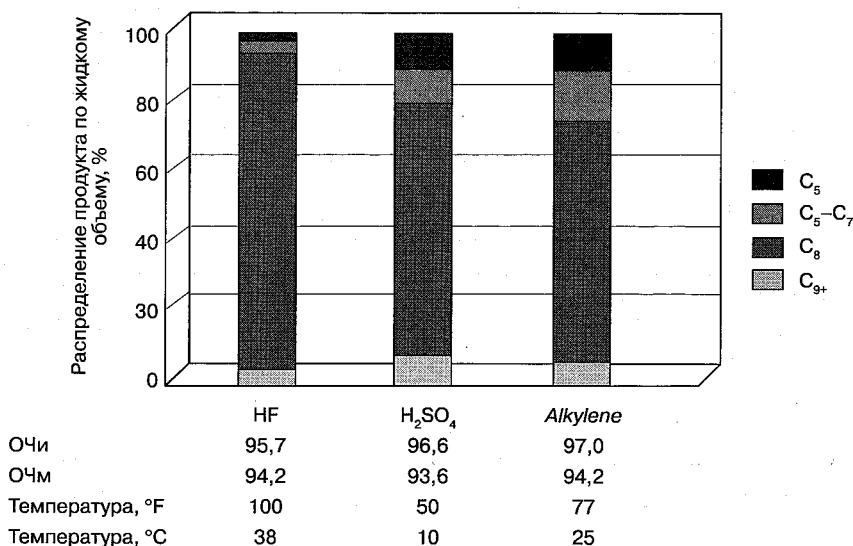


Рис. 1.3.4. Сравнение катализаторов: смешанное 4-олефиновое сырьё

## ТЕХНИЧЕСКОЕ РЕШЕНИЕ И ОПТИМИЗАЦИЯ

Реактор с жидкостной транспортировкой для процесса *Alkylene* был разработан фирмой *UOP*, обладающей богатым опытом как в области крекинга в псевдоожиженном слое катализатора, так и в сфере технологий непрерывной регенерации последнего. Были использованы новаторские технические решения. Для проверки ключевых моментов применялись масштабное физическое и численное моделирования динамики жидкостей. На технологию процесса *Alkylene* выдано более 32 патентов.

Реактор сконструирован таким образом, чтобы обеспечить хорошее смешение катализатора и сырья с незначительным продольным рассеянием при движении смеси вверх по колонне. Это обеспечивает достаточные длительность контакта и время реакции для алкилирования. Форсунки впрыскивания олефинового сырья разработаны с тем, чтобы оптимизировать содержание олефина в зоне входа сырья в колонну. В верхней части реактора катализатор быстро отделяется от углеводородов и под действием силы тяжести падает в зону регенерации. Катализатор в верхней части регенератора оседает на слой медленно опускающейся насадки, где контактирует с низкотемпературным водородом, насыщенным возвратным изобутаном. Тяжелые углеводороды гидрируются и десорбируются с катализатора. Регенерированный катализатор по стояку поступает на дно реактора. Для удаления остатков тяжелых углеводородов реактор оснащен отдельными секциями для регенерации части катализатора при повышенной температуре. Активность циркулирующего катализатора поддерживается на постоянном уровне.

Высокоизбирательный процесс *Butamer* компании *UOP* при минимальном расходе водорода и высокой стойкости катализатора превращает *n*-бутан в изобутан. При сочетании процесса *Butamer* с процессом *Alkylene* *n*-бутан сырья может полностью изомеризоваться, что снижает потребность в насыщении свежего сырья. Кроме того, повышенная концентрация изобутана позволяет снизить расход энергоносителей. Была

разработана новаторская технологическая схема для оптимальной интеграции процесса *Butamer* в процесс *Alkylene*. Две установки могут эксплуатировать общее оборудование для фракционирования и предварительной обработки сырья. Совместная работа двух установок снижает капиталовложения в интеграцию процесса *Butamer* и уменьшает эксплуатационные затраты. Данные табл. 1.3.1 иллюстрируют максимальное использование подпиточного бутана и экономию энергоносителей.

Таблица 1.3.1. Капитальные затраты на процесс *Alkylene*

	<i>Alkylene</i>	<i>Alkylene + Butamer</i>
Суммарная подача с установки <i>FCC</i> , барр./сут	7064	7064
Подпиточный парафин $C_4$	9194	2844
$C_3$ + алкилат, барр./сут	8000	8000
ОЧи $C_3$ + алкилат	95,0	95,0
Расчетная стоимость установок для северного побережья Мексиканского залива, млн долл.	43,0	43,7
Энергоносители	Базис	Базис $\times 0,96$

## ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ПРОЦЕССА

Октановое число продукта может меняться в зависимости от температуры реакции и соотношения изобутан/олефины. Затраты на дополнительное охлаждение оправдываются повышенным октановым числом. Повышение соотношения изобутан/олефины требует увеличения капиталовложений и расходов на энергоносители. Можно перерабатывать смешанное пропиленовое и бутиленовое сырьё при меньшей зависимости от рабочей температуры. Однако октановое число товарного алкилата, полученного из такой смеси, ниже, чем октановое число алкилата, полученного из чисто бутиленового сырья. Переработка бутиленов с примесью амиленов несколько снижает октановое число алкилата. В основном  $C_3$  включается в состав товарного бензина. Однако при усиливающихся ограничениях на упругость паров по Рейду специалисты вынуждены изымать  $C_3$  из парка и перерабатывать некоторую его часть на установках алкилирования.

В табл. 1.3.2 сравниваются экономические показатели трех технологий алкилирования: процесса *Alkylene* и обычного жидкокислотного алкилирования. За основу принята производительность 8000 барр./сут процесса *Alkylene*: вариант 1 — процесс *Alkylene*; вариант 2 — установка фтороводородного алкилирования; вариант 3 — установка сернокислотного алкилирования с непрерывной регенерацией кислоты. В целях максимизации использования сырья каждый из этих вариантов включает процесс *Butamer*.

Процесс *Alkylene* дает больший выход алкилата по сравнению с технологиями жидкокислотного алкилирования и не производит в качестве побочного продукта кислоторастворимое масло. Более того, при вполне сопоставимых с существующими технологиями капитальных затратах затраты на обслуживание в рамках процесса *Alkylene* будут ощутимо ниже. Установка фтороводородного алкилирования требует капитальных и эксплуатационных затрат для предупреждения неблагоприятного воздействия на окружающую среду. Установка сернокислотного алкилирования требует регенерации или транспортировки больших объемов кислоты. В общем, процесс *Alkylene* представляет собой наиболее безопасный и конкурентоспособный вариант для современных нефтеперерабатывающих предприятий.

Таблица 1.3.2. Сравнение вариантов алкилирования

	<i>Alkylene</i> + + <i>Butamer</i>	<i>HF</i> + + <i>Butamer</i>	<i>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i> + + <i>Butamer</i>
Суммарная подача с установки FCC, барр./сут	7064	7064	7064
C <sub>5</sub> + алкилат, барр./сут	8000	7990	7619
ОЧи	95,0	95,2	95,0
ОЧм	92,9	93,3	92,2
(ОЧи + ОЧм) / 2	94,0	94,3	93,6
C <sub>5</sub> + алкилат, температура выкипания по методике ASTM D-86, °F (°C):			
50%	213 (100,6)	225 (107,2)	21(–6,1)
90%	270 (132,2)	290 (143,3)	29 (–1,67)
Энергоносители, долл./барр. C <sub>5</sub> + алкилат	174	0,70	1,32
Затраты, долл./барр.:			
на кислоту	—	0,08	0,01
катализатор	0,60	0,02	0,02
извлечение металлов	0,03	0,00	0,00
химреагенты	0,03	0,02	0,02
Переменные затраты на производство, долл./барр.	2,39	0,82	1,37
Постоянные затраты, долл./барр.	1,97	2,43	3,53
Общая себестоимость производства, долл./барр.	4,37	3,25	4,90
Расчетные затраты на сооружение, млн долл.	43,5	40,5	63,3

## ВЫВОДЫ

Постоянно ужесточающиеся требования к бензинам заставляют нефтепереработчиков максимально использовать фонды и пересматривать балансы парков смешения бензина. Вероятный постепенный отказ от МТБЭ создаст потребность в экологичных высокооктановых компонентах бензинов, таких как алкилат. Последний дает возможность минимизировать содержание ароматических и непредельных углеводородов и обеспечивать необходимую упругость паров по Рейду при сохранении эксплуатационных требований. Процесс *Alkylene* по качеству алкилатов не уступает фтороводородному процессу, не образует в качестве побочного продукта кислоторастворимое масло, обеспечивает более высокий выход алкилатов и, следовательно, является безопасной альтернативой жидкокислотным технологиям. Последние разработки по процессу *Alkylene* делают его жизнеспособным вариантом, обладающим техническими и экономическими преимуществами.

Так как спрос на алкилаты продолжает расти, введение в строй новых установок будет обеспечивать потребности в объеме и октановом числе парков смешения бензина.

## ЛИТЕРАТУРА

Cara M. Roeseler, Steve M. Black, Dale J. Shields, and Chris D. Gosling, "Improved Solid Catalyst Alkylation Technology for Clean Fuels: The Alkylene Process," NPRA Annual Meeting, San Antonio, March 2002.

# Глава 1.4

## ТЕХНОЛОГИЯ ФТОРИСТОВОДОРОДНОГО АЛКИЛИРОВАНИЯ КОМПАНИИ UOP

Курт А. Детрик, Джеймс Ф. Хаймс, Джилл М. Мейстер и Франц Маркус Новак

UOP LLC

*Des Plaines, Illinois*

### ВВЕДЕНИЕ

Процесс фтористоводородного (HF-) алкилирования изобутана легкими олефинами компании UOP предназначен для производства моторного топлива, содержащего в основном алканы с разветвленными цепями. Реакция алкилирования протекает в присутствии плавиковой кислоты (HF) в условиях, специально подобранных для получения максимальных выхода и качества продукта. Вследствие высокого содержания широко разветвленных алканов получаемый алкилат обладает превосходными антидетонационными свойствами и высоким октановым числом. Продукт представляет собой полностью сгорающий компонент бензина с низкими показателями содержания серы и упругости паров по Рейду, не содержащий олефиновых и ароматических соединений.

Процесс HF-алкилирования был разработан в лабораториях UOP в конце 1930-х — начале 40-х гг. и предназначался для производства высокооктановых авиационных топлив из бутиленов и изобутана. В середине 1950-х гг. разработка сложных и мощных автомобильных двигателей поставила перед нефтепереработчиками задачу увеличения объемов производства бензина с параллельным улучшением его качества. Появление таких технологий каталитического риформинга, как платформинг компании UOP, открыло возможности для создания высококачественных бензинов. Однако моторное топливо, производимое риформингом, включает главным образом ароматические соединения и характеризуется высокой чувствительностью (то есть расхождением между исследовательским и моторным октановыми числами). Так как характеристики автомобильных двигателей более тесно связаны с дорожным октановым числом (это примерно средняя величина между исследовательским и моторным октановыми числами), потребовалось производство компонентов бензина с низкой чувствительностью. Естественным следствием этого явилось распространение процессов алкилирования. Нефтепереработчики начали расширять диапазон олефинового сырья как на существующих, так и на новых установках алкилирования, включая в него пропилен и (иногда) амилены и бутилены. К началу 1960-х гг. процесс HF-алкилирования практически вытеснил установки полимеризации для получения моторного топлива, заменив их новыми установками, и нефтепереработчики стали постепенно свертывать работу существующих установок полимеризации.

В первом десятилетии XXI в. важность процесса HF-алкилирования еще более возросла ввиду планируемого отказа от МТБЭ, а также благодаря возросшему вниманию к малосернистому бензину. Процесс алкилирования играет важную роль в производстве качественных моторных топлив, включая многие «экологические» бензиновые смеси. Процесс дает нефтепереработчикам инструмент непревзойденной экономичности и эффективности, который поможет им сохранить и даже усилить свои позиции в производстве и сбыте бензинов.



## ХИМИЯ ПРОЦЕССА

### Общие сведения

В процессе HF-алкилирования плавиковая кислота играет роль катализатора, стимулирующего реакцию между изопарафинами и олефинами. В этом процессе с олефинами реагируют лишь изопарафины с третичными углеродными атомами, такие как изобутан или изопентан. На практике используется лишь изобутан, так как изопентан обладает высоким октановым числом и давлением паров, что исторически позволяло смешивать его непосредственно с конечными бензинами. Однако там, где экологические нормативы снижают допустимое давление паров бензина, изопентан исключается из бензина, уступая алкилированию изопентана легкими олефинами, в особенности пропиленом.

Фактические реакции, протекающие в реакторе алкилирования, многочисленны и сравнительно сложны. Уравнения на рис. 1.4.1 иллюстрируют продукты первичных реакций, которые можно ожидать для нескольких чистых олефинов.

На практике первичный продукт одинарного олефина составляет лишь часть алкилата ввиду возможности множества побочных реакций. В табл. 1.4.1 показан состав продуктов опытных установок, полученных из чистого олефинового сырья при условиях, направленных на максимизацию октанового числа.

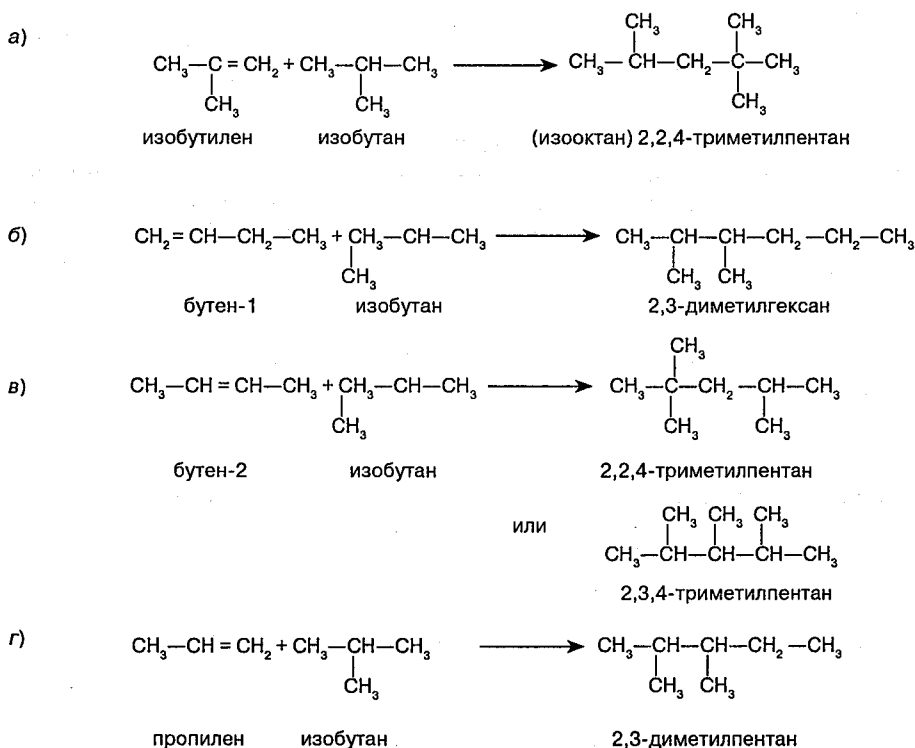


Рис. 1.4.1. Первичные реакции HF-алкилирования для моноолефинов

Таблица 1.4.1. Состав алкилатов из индивидуальных олефиновых углеводородов

Компонент, %масс.	Олефин			
	$C_3H_6$	$iC_4H_8$	$C_4H_8-2$	$C_4H_8-1$
Изопентан $C_5$	1,0	0,5	0,3	1,0
$C_6$ :				
диметилбутаны	0,3	0,8	0,7	0,8
метилпентаны	—	0,2	0,2	0,3
$C_7$ :				
2,3-диметилпентан	29,5	2,0	1,5	1,2
2,4-диметилпентан	14,3	—	—	—
метилгексаны	—	—	—	—
$C_8$ :				
2,2,4-триметилпентан	36,3	66,2	48,6	38,5
2,2,3-триметилпентан	—	—	1,9	0,9
2,3,4-триметилпентан	7,5	12,8	22,2	19,1
2,3,3-триметилпентан	4	7,1	12,9	9,7
диметилгексаны	3,2	3,4	6,9	22,1
Продукты $C_9+$	3,7	5,3	4,1	5,7

### Механизм реакции

Алкилирование — один из классических примеров реакций, в основе которых лежит механизм карбениевого иона. Эти реакции включают в себя стадии инициирования, развития, а также (но не всегда) изомеризации. Кроме того, возможны стадии полимеризации и крекинга. Однако эти побочные реакции нежелательны. Примеры реакций показаны на рис. 1.4.2—1.4.5.

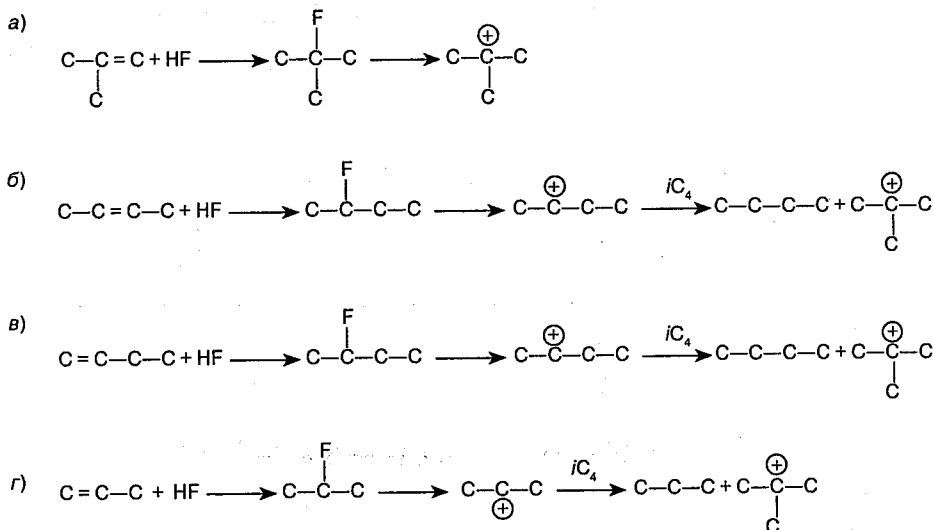
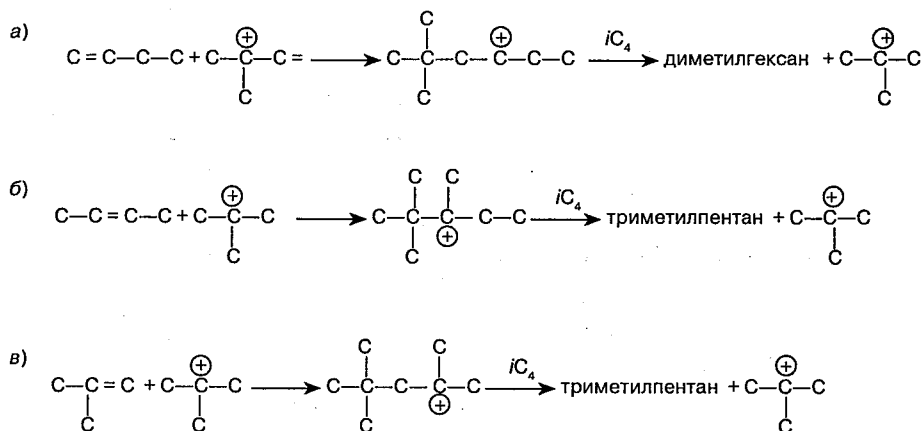
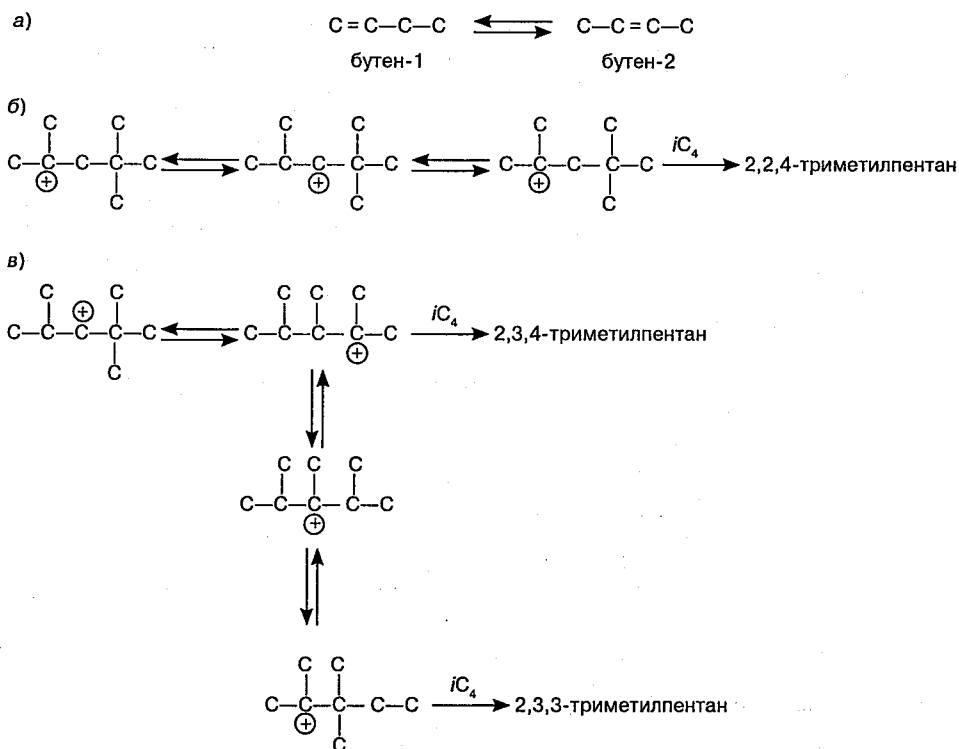


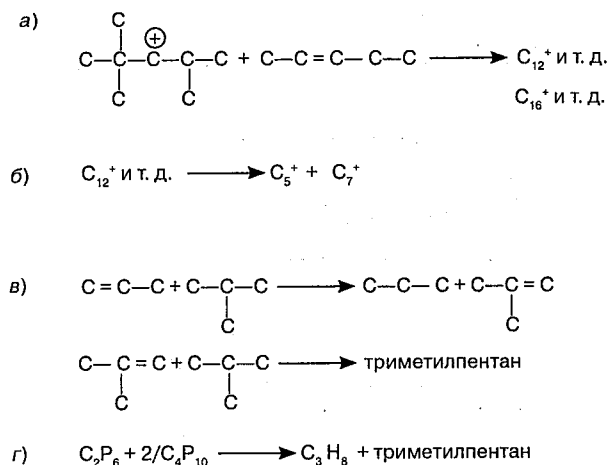
Рис. 1.4.2. Механизм реакции HF-алкилирования на стадии инициирования



**Рис. 1.4.3.** Механизм реакции HF-алкилирования на стадии развития



**Рис. 1.4.4.** Механизм реакции HF-алкилирования на стадии изомеризации



**Рис. 1.4.5.** Механизм других реакций HF-алкилирования: а — полимеризация; б — крекинг и диспропорционирование; в — перенос водорода; г — суммарная реакция

**Инициирование.** На стадии инициирования (рис. 1.4.2) генерируются третичные бутилкатионы, которые затем продолжают реакцию алкилирования.

**Развитие.** Реакции развития (рис. 1.4.3) затрагивают третичные бутилкатионы, реагирующие с олефином с образованием более крупного карбениевого иона, который затем отнимает гидрид у молекулы изобутана. При отщеплении гидрида образуется изопарафин и новый третичный бутилкатион, продолжающий реакцию цепь.

**Изомеризация.** Изомеризация (рис. 1.4.4, а) играет важную роль для получения хорошего октанового числа из сырья, обогащенного бутеном-1. Изомеризации бутена-1 способствует термодинамическое равновесие. Изомеризация бутена-1 до бутена-2 снижает выход диметилгексанов (исследовательское октановое число от 55 до 76) и увеличивает выход триметилпентанов. Многие современные установки HF-алкилирования, особенно те, которые перерабатывают только бутилены, снабжены установками предварительной изомеризации бутена-1 до бутена-2.

Уравнения на рис. 1.4.4, б представляют собой пример множества возможных реакций, участвующих в изомеризации карбениевых ионов.

**Другие реакции.** Реакция полимеризации (рис. 1.4.5, а) приводит к образованию тяжелых парафинов, что нежелательно, поскольку они замедляют образование алкилата и снижают его октановое число. Подавление этой реакции достигается путем правильного выбора условий реакции.

Крупные полимерные катионы подвержены реакциям крекинга или диспропорционирования (рис. 1.4.5, б), образуя фрагменты различной молекулярной массы. Эти фрагменты могут быть подвергнуты дальнейшему алкилированию.

**Перенос водорода.** Реакция переноса водорода носит наиболее выраженный характер при пропиленовом сырье. Реакция продолжается также через механизм карбениевого иона. В первой реакции (рис. 1.4.5, в) пропилен реагирует с изобутаном с образованием бутилена и пропана. Затем бутилен реагирует с изобутаном (см. рис. 1.4.5, в, вторая реакция) с образованием триметилпентана. Суммарную реакцию иллюстрирует рис. 1.4.5, г. Если брать в расчет октановое число, то реакция является желательной, поскольку три-

метилпентан имеет существенно более высокое октановое число, чем диметилпентан, обычно образующийся из пропилена. Но для образования молекулы триметилпентана требуются две молекулы изобутана, поэтому с экономической точки зрения эта реакция может быть нежелательной.

## ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА

Алкилировать изобутан олефинами сложно, так как этот процесс характеризуется, кроме всего прочего, многочисленными побочными реакциями. Продукты первичной реакции представляют собой изомерные парафины, содержащие атомы углерода, принадлежащие как изобутану, так и соответствующему олефину. Но происходят и такие вторичные реакции, как перенос водорода, полимеризация, изомеризация и деструктивное алкилирование, что приводит к образованию вторичных продуктов, которые могут быть как легче, так и тяжелее первичных.

Факторы, стимулирующие механизмы первичной и вторичных реакций, различны, как и их чувствительность к изменениям рабочих условий или вариантам технологического решения. Не все вторичные реакции являются нежелательными: например, они дают возможность получения изооктана с участием пропилена или амиленов. В идеально спроектированной и эксплуатируемой системе первичные реакции должны доминировать, но не в такой степени, чтобы полностью исключать вторичные реакции. В процессе HF-алкилирования оптимальное сочетание экономичности процесса, выхода и качества продукта достигается посредством реакционной системы, работающей с сырьем, не содержащим примесей, при температуре охлаждающей воды, избытке изопарафина и тесном кислотно-углеводородном контакте.

Чтобы свести к минимуму расход кислоты и обеспечить хорошее качество алкилата, сырьё должно быть сухим и иметь низкое содержание серы. Обычно в конструкцию установки включается система осушки. В тех случаях, когда олефиновое сырьё получают путем каталитического крекинга либо когда перерабатывается сырьё со значительным содержанием серы, экономически эффективным дополнением может явиться обработка сырья на установке *Mercox* компании UOP, удаляющей меркаптановую серу. На рис. 1.4.6 и 1.4.7 показаны упрощенные схемы типичных установок HF-алкилирования  $C_4$  и  $C_3-C_4$ .

В реакторную секцию установки подается обработанное и осушенное олефинсодержащее сырьё вместе с возвратным и подпиточным (при необходимости) изобутаном. Комбинированное сырьё поступает в реактор через несколько форсунок, расположенных так, чтобы поддерживать равномерную температуру во всём объеме реактора. Теплота реакции отводится путем теплообмена с большим объемом охладителя, проходящего через трубы с малым перепадом температур. Если для охлаждения применяется вода, то ее можно использовать и в любом другом месте установки. Жидкий поток из реактора поступает в отстойник, а осажденная кислота возвращается в реактор.

Углеводородная фаза, содержащая растворенную плавиковую кислоту, выходя из отстойника, подогревается и поступает в деизобутанизатор, куда при необходимости подается и концентрированный бутан. Из нижней части колонны отводится товарный алкилат. Бутан нормального строения, который может попасть на установку, отводится как побочный продукт. Непрореагировавший изобутан также отводится как побочный продукт и возвращается в реактор.

Верхний продукт деизобутанизатора состоит в основном из изобутана, пропана и плавиковой кислоты. Побочный поток верхнего продукта подается для отгонки кислоты в испарительную колонну HF. Верхний продукт этой колонны с целью отделения кис-

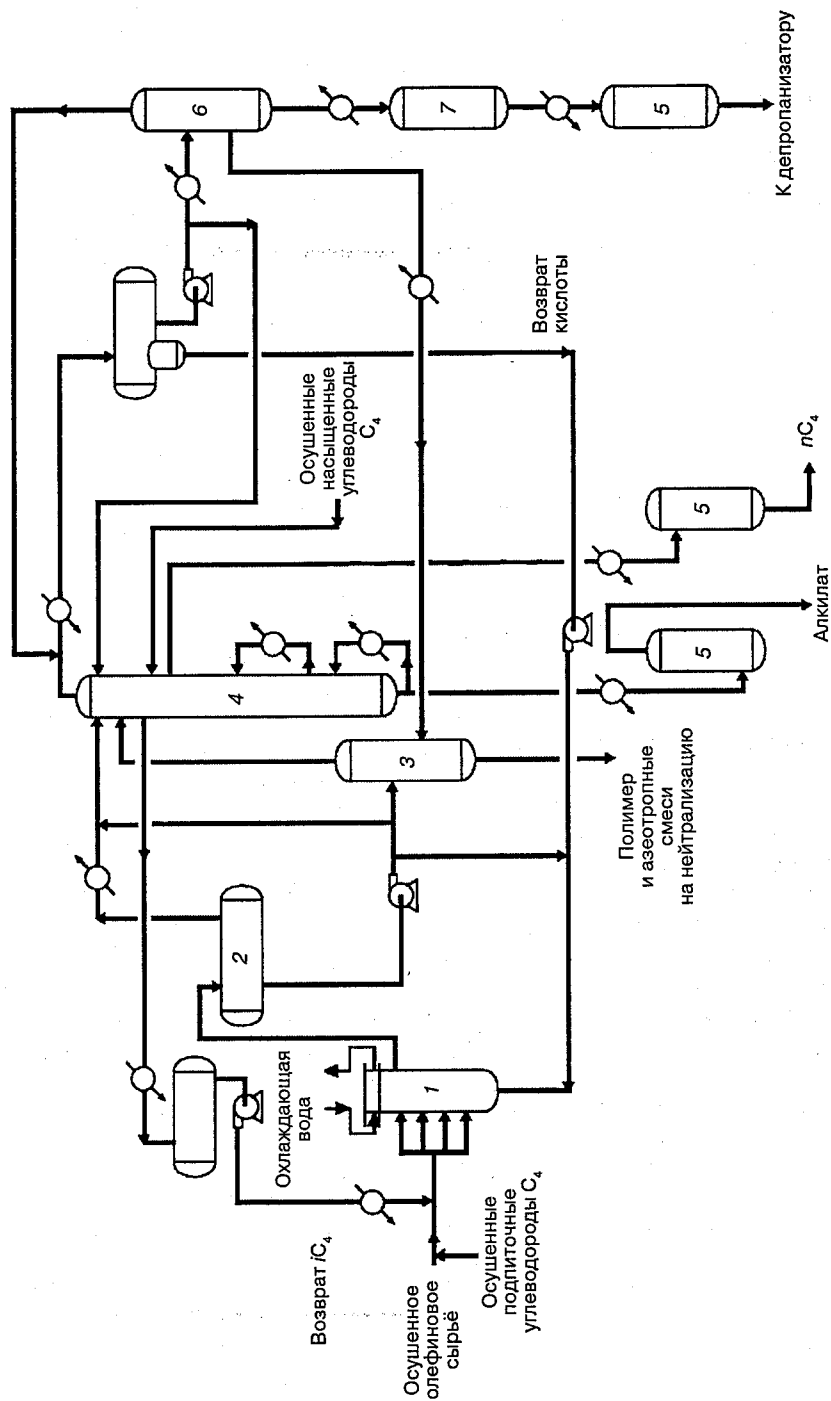
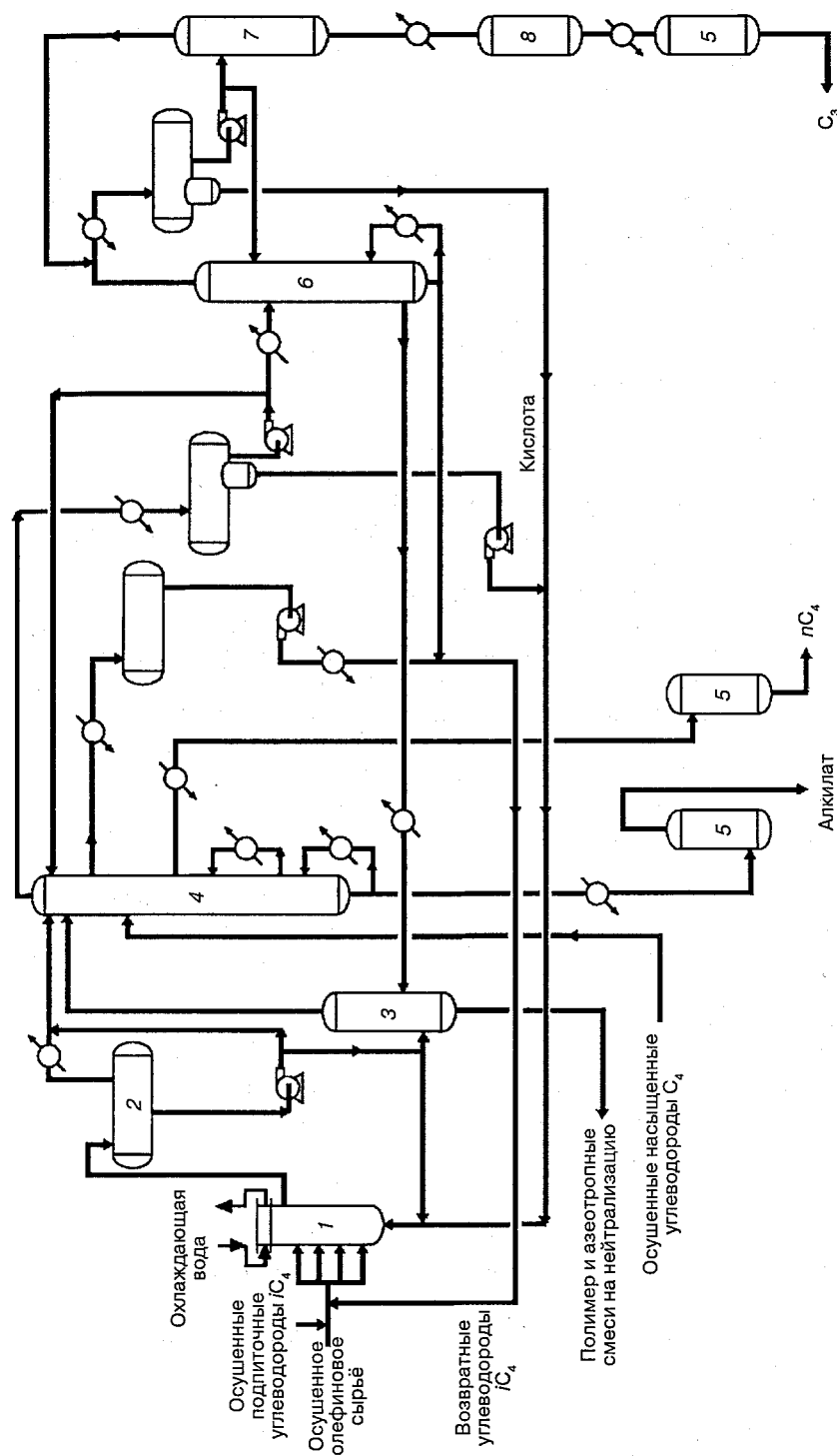


Рис. 1.4.6. Процесс компании IOR HF-алкилирования  $C_4$ : 1 — реактор; 2 — отстойник; 3 — регенератор кислоты; 4 — деизобутанизатор; 5 — узел обработки HF; 7 — узел обработки оксидом алюминия



**Рис. 1.4.7.** Процесс компании UOP HF-алкилирования  $C_3-C_4$ ; 1 — реактор; 2 — отстойник; 3 — регенератор кислоты; 4 — деизобутианизатор; 5 — узел обработки КОН; 6 — испаритель HF; 7 — депропанизатор; 8 — узел обработки оксидом алюминия

лоты и изобутана возвращается в систему верхнего продукта деизобутанизатора. Часть нижнего продукта испарителя HF используется в качестве промывочного материала. Чистый нижний продукт отводится, дефторируется и в целях предотвращения накопления пропана в установке HF-алкилирования подается в секцию концентрации газа (разделитель  $C_3-C_4$ ).

Для установки HF-алкилирования, перерабатывающей олефины  $C_3-C_4$ , требуется внутренний депропанизатор; он может также потребоваться при переработке олефинов  $C_4$ , если количество поступающего в установку пропана слишком велико для экономически эффективного удаления, как описывалось выше. Верхний продукт деизобутанизатора подается во внутренний депропанизатор. Для отделения плавиковой кислоты от пропана верхний продукт внутреннего депропанизатора направляется в испаритель. Часть нижнего продукта внутреннего депропанизатора используется в качестве промывочного материала, а остаток возвращается в реактор алкилирования. Паровая фаза верхнего продукта стриппера HF возвращается в систему верхнего продукта внутреннего депропанизатора. Из нижней части испарителя отбирается пропан высокой чистоты, проходит стадию дефторирования и затем направляется в емкость.

Для поддержания чистоты кислоты на должном уровне небольшая часть циркулирующей HF подвергается внутренней регенерации. Такой прием существенно снижает общий расход хмреагентов. Предусмотрена также колонна регенерации кислоты для пуска после капитального ремонта установки или на случай ее поломки или загрязнения сырья.

Если производимый установкой пропан или *n*-бутан подлежат использованию в виде сжиженного нефтяного газа в качестве топлива, ввиду возможного разложения связанных фторидов при сжигании с последующей коррозией горелок рекомендуется дефторирование. Дефторирование необходимо также тогда, когда бутан должен подаваться на установку изомеризации. После дефторирования товарный пропан и бутан обрабатываются гидроксидом калия (KOH), чтобы удалить свободную плавиковую кислоту, которая могла бы прорваться в случае неправильной работы установки.

Оборудование установки алкилирования почти целиком изготавливается из углеродистой стали, хотя большинство подвижных и небольшое число других элементов производят из монеля. В конструкцию установки включено дополнительное нейтрализующее и очищающее оборудование, что гарантирует отсутствие кислоты во всех производимых установкой продуктах как в нормальном, так и в аварийном режиме.

## ТЕХНИЧЕСКОЕ РЕШЕНИЕ

Применяемые UOP реакторы и системы дистилляции претерпели эволюцию в течение множества лет работы пробных установок, инженерно-технических разработок и промышленной эксплуатации. Конструкция установки в целом развивалась опытным путем испытаний ряда образцов, что привело к современным концепциям в технологии алкилирования.

### Реакторная секция

В конструкции реактора особого внимания требуют следующие факторы:

- отвод теплоты реакции;
- создание большой площади контакта с кислотой: смешение и кислотно-углеводородное соотношение;
- состав кислоты;
- введение олефинового сырья.



Надлежащий контроль за этими факторами улучшает качество и повышает выход товарного алкилата.

Выбор конкретной схемы системы реакций требует тщательного учета производственных и экономических целей производителя. Реакционная система UOP оптимизирует условия переработки путем подачи сырья через специальные распределители, что обеспечивает желаемый контакт с непрерывной кислотной фазой. Нежелательные реакции сводятся к минимуму путем непрерывного отвода теплоты из самой зоны реакции. Отвод теплоты из зоны реакции дает и другие преимущества, связанные со снижением пиковых значений температур реакции и достижением эффективного использования доступной охлаждающей воды.

### Секция регенерации кислоты

Технология внутренней регенерации кислоты практически исключает необходимость в регенераторах кислоты, что позволяет существенно снизить ее расход. Регенератор кислоты сохранен в конструкциях UOP лишь в целях пуска или для переработки сырья с аномально высоким содержанием таких примесей, как сера и вода. В большинстве установок при нормальной работе регенератор кислоты отключается.

Когда же он находится в работе, побочный поток из кислотоотстойника через испаритель возвращается в регенератор кислоты и орошается на верхней тарелке колонны изобутаном. Источником теплоты в нижней части регенератора (фракция  $C_3-C_4$ ) является перегретый изобутан из депропанизатора. На установке HF-алкилирования фракция  $C_4$  отгоночной средой для регенератора кислоты является побочный поток паров нижнего продукта колонны отгонки HF. Регенерированная кислота соединяется с верхним паробразным продуктом деизобутанизатора и подается в холодильник.

### Секция нейтрализации

UOP разработала секцию нейтрализации с целью сведения к минимуму количества таких потоков, как агрессивные вещества и нежелательные побочные продукты. Выпуск кислотосодержащих паров в обычную систему сброса газов абсолютно неприемлем ввиду коррозии и неприятных запахов, а также проблем, связанных с экологией и техникой безопасности. Система состоит из скруббера сбрасываемых газов, резервуара смешения с КОН, циркуляционных насосов и резервуара регенерации КОН.

К этой системе сброса подсоединены все устройства сброса кислотных паров и перепускные клапаны. Газы поднимаются по скрубберу и контактируют с циркулирующим раствором КОН, нейтрализующим кислоту HF. После нейтрализации кислоты газы можно без риска направить в факельную систему НПЗ.

В регенерационном резервуаре КОН периодически регенерируется путем реакции с известью с образованием фторида кальция ( $CaF_2$ ) и КОН.  $CaF_2$  осаждается на дне резервуара и подается в нейтрализационный отстойник, где происходит переработка кислых сточных вод и небольшого количества кислоты, содержащейся в технологическом стоке. До сброса в канализационную систему НПЗ все сточные воды обрабатываются известью, чтобы преобразовать все фториды во фторид кальция.

### Система дистилляции

Секции дистилляции и разделения продуктов установки HF-алкилирования также претерпели значительные изменения. В изобутановой колонне отделяется изобутан сравни-

тельно высокой чистоты, который возвращается в реактор. Этот возвращаемый продукт практически не содержит кислоту, что сводит к минимуму нежелательные побочные реакции с олефиновым сырьем до его подачи в реактор. Небольшая секция ректификации в верхней части современного деизобутанизатора обеспечивает более эффективное отделение пропана.

Хотя единственная колонна высокого давления может выполнять объединенные функции деизобутанизатора и депропанизатора, современная конструкция *UOP* включает в себя две колонны — изобутановую и пропановую. Этому служат следующие причины:

- Каждую из колонн можно эксплуатировать при оптимальном для нее давлении. В частности, в деизобутанизаторе при двухколонной конструкции относительная летучесть продуктов повышается, что дает возможность уменьшить число требуемых тарелок при улучшении разделения фракций.
- Такая система обладает значительно большей гибкостью. Ее легко перевести в режим работы с чистым бутиленом, так как депропанизатор может использоваться в качестве разделителя сырья на  $C_3$  и  $C_4$ . Двухколонная конструкция позволяет применять боковую подачу сырья в изобутановую колонну, если потребуются подавать подпиточный изобутан низкой чистоты. С ее помощью можно производить алкилат с низким давлением паров и боковую фракцию  $nC_4$  высокой чистоты для изомеризации или смешения; сверх того, такая конструкция дает возможность осуществлять тонкое разделение побочных продуктов.
- Двухколонная конструкция позволяет при незначительных дополнительных издержках существенно повысить пропускную способность путем предварительного подогрева сырья и применения бокового испарения.
- Со снижением температуры реакции октановое число алкилата увеличивается. При прохладной погоде для получения заданного октанового числа продукта установку можно эксплуатировать при меньших изобутан-олефиновых соотношениях, так как это соотношение определяется требованиями к продукту, а не к фракционированию. Соответствующее снижение расхода энергоносителей снижает эксплуатационные затраты.
- Ввиду низкого давления в двухколонной системе такая конструкция позволяет использовать пар вместо нагревателя с прямым обогревом, который необходим для одноколонной системы. В большинстве случаев система со стабилизирующим ребойлером пригодна даже для отбора боковых фракций. Применение парового ребойлера может иметь значительное преимущество, если это подтверждается балансом энергоносителей нефтеперерабатывающего предприятия, а также дает значительную экономию капитальных затрат.
- Двухколонная система подтвердила свою работоспособность на большом числе эксплуатируемых установок, а ее гибкость доказана в ходе многочисленных модификаций существующих установок с целью увеличения пропускной способности.
- Двухколонная система требует меньшей площади конденсации верхнего продукта, что снижает капитальные затраты на теплообмен.
- Для промывки доступен чистый изобутан, тогда как в одноколонной системе промывка возможна лишь алкилатом. Чистый изобутан можно отвести в хранилище, что сэкономит время при операциях пуска и остановки установки.
- Хотя при одноколонной системе требуется меньшее количество единиц оборудования, масса оборудования возрастает вследствие большего давления и большего

числа тарелок, что повышает суммарную стоимость по сравнению с двухколонной системой.

- Колонна регенерации обходится без дорогостоящей системы верхнего продукта, а технология внутренней регенерации HF снижает расход кислоты.
- Ввиду допустимости большей разности температур охлаждающей воды ее расход для двухколонной системы составляет лишь около двух третей расхода для одноколонной системы.

## ПРОМЫШЛЕННЫЕ ДАННЫЕ

В табл. 1.4.2 и 1.4.3 приведены типичные промышленные данные по выходу и свойствам продукта при загрузке олефинового сырья различного типа на установку HF-алкилирования. В табл. 1.4.4 содержится разбивка данных по капиталовложениям и эксплуатационным расходам для стационарных установок кислотного алкилирования с принудительной циркуляцией, перерабатывающих типичное олефиновое сырьё  $C_4$ .

Таблица 1.4.2. Выход продукта установок HF-алкилирования

Олефиновое сырьё	Требуемое соотношение объемов $iC_4$ и олефина	Соотношение объемов товарного алкилата и олефина
$C_3-C_4$	1,28	1,78
Смешанное сырьё $C_4$	1,15	1,77

Таблица 1.4.3. Свойства продуктов установок HF-алкилирования

Свойство	Пропилено-бутиленовое сырьё	Бутиленовое сырьё
Удельный вес	0,693	0,697
Фракционный состав, °C (°F):		
НК*	41 (105)	41 (105)
10%	71 (160)	76 (169)
30%	93 (200)	100 (212)
50%	99 (210)	104 (220)
70%	104 (219)	107 (225)
90%	122 (250)	125 (255)
КК**	192 (378)	196 (385)
Октановые числа:		
ОЧи	93,3	95,5
ОЧм	91,7	93,5

\* Начало кипения (иначе — «начальная точка кипения»).

\*\* Конец кипения (иначе — «конечная точка кипения»).

## ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Инженерно-технологические стандарты процесса HF-алкилирования компании UOP постоянно совершенствовались в течение многих лет. Результатом этих усилий являются отличное качество продукта, малый расход кислоты-катализатора, а также минимальный выход побочных продуктов.

Таблица 1.4.4. Капитальные затраты и себестоимость производства\*

Эксплуатационные затраты	Единицы измерения		
	долл./сут экспл.	долл./т** алкилата	долл./барр. алкилата
Оплата труда	1587	0,016	0,176
Энергоносители	6609	0,066	0,734
Расход химреагентов, лабораторные расходы, обслуживание, налоги и страхование	5639	0,056	0,627
Суммарные прямые эксплуатационные расходы	13 835	0,138	1,537
Капиталовложения, сметная стоимость сооружений, I кв. 2002 г.		\$27 800 000	

\* Основа: 348 120 т/г (9000 барр./сут)  $C_3$  + алкилат.

\*\* Здесь и далее речь идет о метрических тоннах.

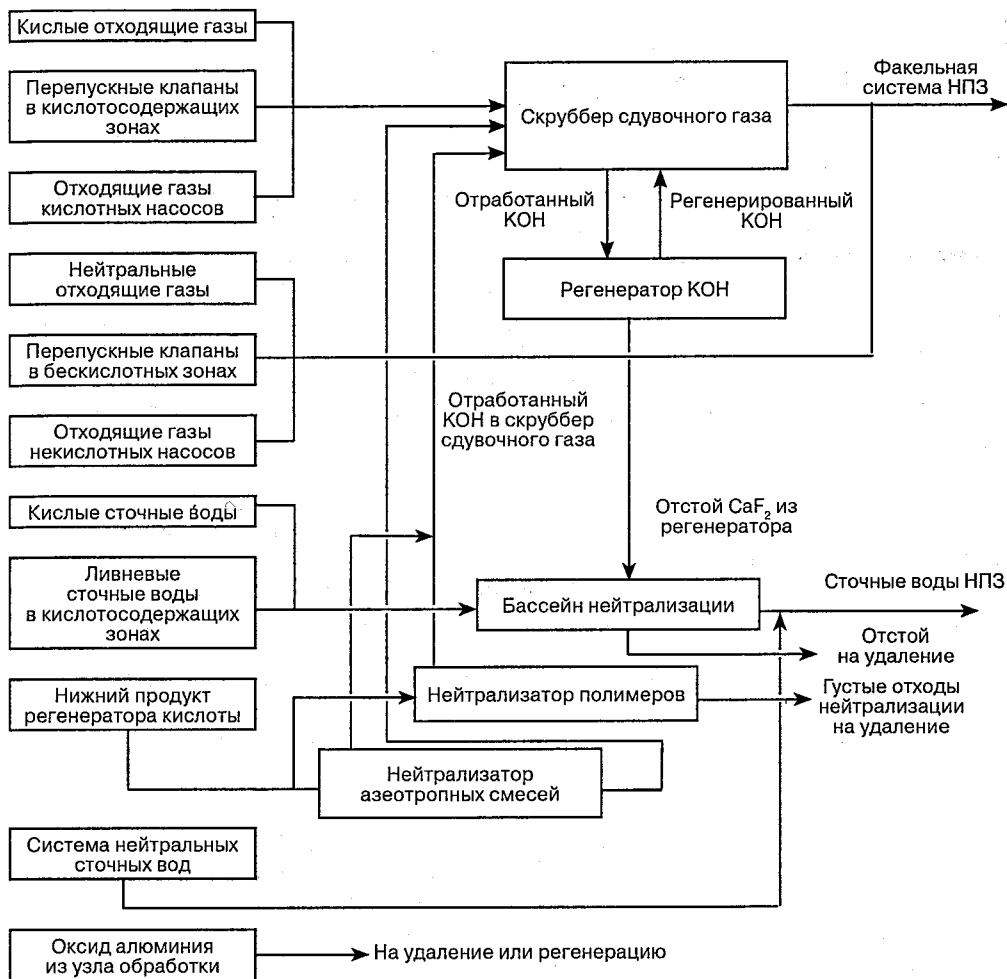
Как и во всяком процессе, при этом случаются определенные потери производительности, периоды неправильной эксплуатации и отказа установки. В такие периоды могут происходить выбросы нежелательных веществ. Эти вещества могут загрязнять окружающую среду, если не предпринять соответствующие меры по контролю за технологическими сточными водами и не оборудовать места для перевода этих побочных продуктов в безопасное состояние.

При правильной эксплуатации установки HF-алкилирования количество побочных агрессивных или нежелательных продуктов будет минимальным, а их нейтрализация не представит особых проблем. Потенциально агрессивная природа продуктов процесса, а также опасные факторы, присущие плавиковой кислоте, привели к разработке системы управления стоками и правил техники безопасности, уникальных для процесса HF-алкилирования UOP. В последующих подразделах кратко описываются эти методики, а также правила и способы безопасной обработки нежелательных побочных продуктов в целях предотвращения загрязнения окружающей среды. Нефтеперерабатывающее предприятие должно определять все относящиеся к его деятельности нормы контроля отходов и неукоснительно соблюдать их. На рис. 1.4.8 дается общая схема управления отходами установки HF-алкилирования.

### Нейтрализация отходов

В системах переработки отходов установки HF-алкилирования вся нейтрализованная плавиковая кислота в конечном итоге должна выводиться в виде фторидов щелочных металлов. Самым предпочтительным конечным продуктом такой системы является  $CaF_2$  ввиду его чрезвычайно низкой растворимости в воде. Отходы, содержащие плавиковую кислоту, можно обработать раствором извести  $[CaO-Ca(OH)_2]$  или известковым молоком либо косвенно нейтрализовать в системе обработки КОН с целью получения желаемого продукта —  $CaF_2$ .

Нейтрализация КОН, в настоящее время применяемая на установках конструкции UOP, представляет собой двухступенчатый процесс. По мере нейтрализации плавиковой кислоты водным раствором КОН образуется растворимый фторид калия KF, а раствор КОН постепенно обедняется. Периодически часть нейтрализующего раствора, содержащего KF, отбирается в регенератор КОН, где KF реагирует с известковым молоком, образуя нерастворимый  $CaF_2$ , и таким образом восстанавливает KF до КОН. Затем реге-



**Рис. 1.4.8.** Управление отходами установки HF-алкилирования *UOP*

нерированный КОН возвращается в систему, а  $\text{CaF}_2$  в виде твердой фазы направляется на нейтрализацию.

**Отходящие газы.** Для отделения кислых газов до тех пор, пока они не будут отмыты от кислоты, на установке HF-алкилирования применяются две отдельные линии отдувки газа.

*Кислые углеводородные газы* образуются в секциях установки, где присутствует плавиковая кислота. Эти газы могут выделяться при неполадках либо остановке установки, а также в период проведения работ по ее обслуживанию, во время которых эти кислые газы частично или полностью удаляются из технологических аппаратов. Отдувочные кислые газы и газы от перепускных кислотных клапанов подводятся к отдельной замкнутой системе сброса для нейтрализации содержащейся в них кислоты. Затем нейтральные газы из секции отмывки кислоты направляются в факельную систему НПЗ.

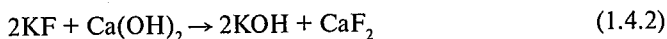
Кислые газы отмываются в системе нейтрализации кислоты и щелочной регенерации (рис. 1.4.9). Эта система состоит из скруббера отмывки отдувочных газов, емкости смешения КОН, барабанного сепаратора жидкости, барабана нейтрализации, циркуляционных насосов и емкости регенерации КОН.

Высвобожденные или отдутые кислые газы для удаления остатков захваченной жидкости вначале поступают в барабанный сепаратор. Оттуда жидкость откачивается в нейтрализатор, а кислые газы поступают в секцию отмывки скруббера отдувочных газов, где при противоточном контакте с раствором КОН удаляется плавиковая кислота. После нейтрализации последней нейтральные газы сбрасываются в факельную систему НПЗ.

КОН, использованный для нейтрализации кислых газов, циркуляционными насосами подается в верхнюю часть скруббера и стекает вниз, контактируя с восходящим потоком кислых газов, а затем переливается через поддон с гидравлическим затвором в резервуарную секцию скруббера. Кроме того, небольшая часть потока циркулирующего КОН контактирует с кислым газом до его входа в скруббер. Циркулирующий КОН нейтрализует HF:



Для поддержания pH циркулирующего каустика и правильного процентного соотношения КОН и KF система должна регенерировать каустик. Регенерация раствора КОН осуществляется порциями в сосуде, отделенном от скруббера отдувочного газа. В этой регенерационной емкости происходит тщательное смешение извести и отработанного раствора КОН. Регенерированный раствор каустика откачивается обратно в скруббер.  $\text{CaF}_2$  и непрореагировавшая известь оседают и затем подвергаются нейтрализации. Регенерация отработанного раствора КОН происходит по закону Бертолле, согласно которому нерастворимость  $\text{CaF}_2$  в воде позволяет полностью регенерировать гидроксид калия:

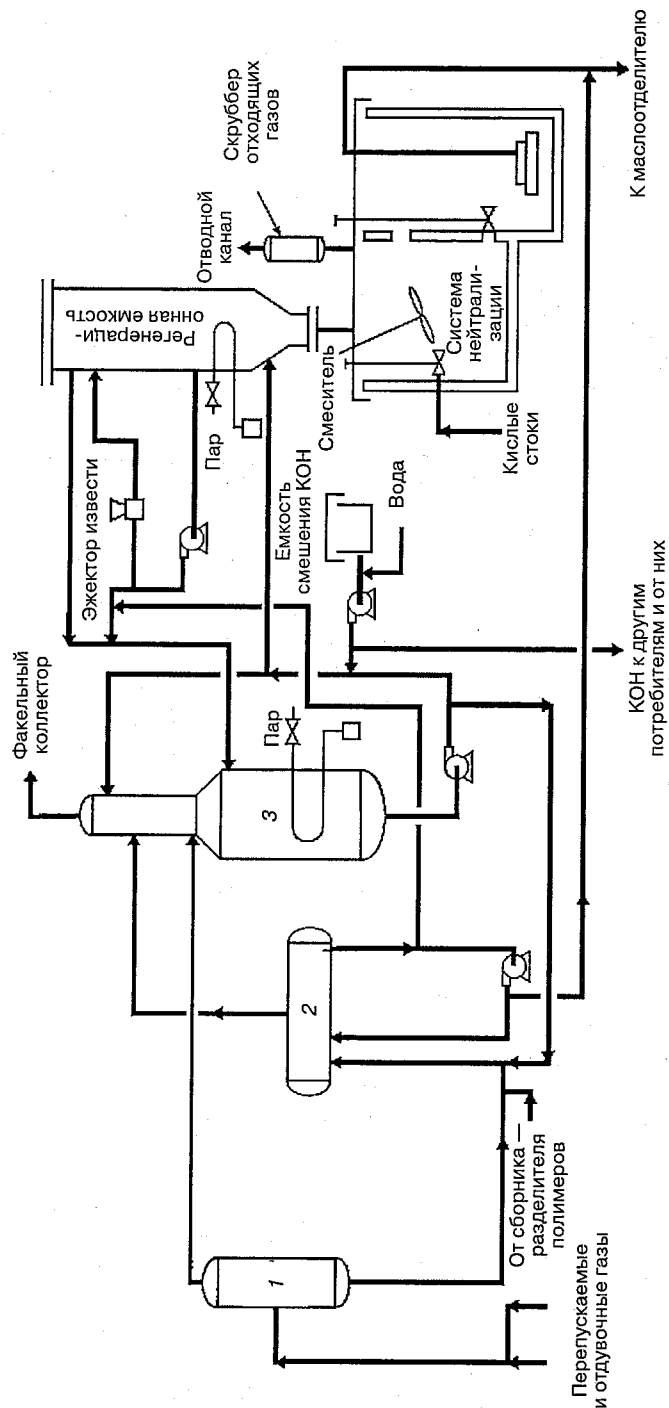


**Нейтральные углеводородные газы** образуются в секциях установки, в которых отсутствует плавиковая кислота. Эти газы высвобождаются из технологических отводных каналов и перепускных клапанов в факельную систему НПЗ, где удаляются путем сжигания. По своей природе они представляют главным образом углеводороды. В их составе могут присутствовать и небольшие количества инертных газов.

**Испарения с неприятным запахом.** Единственным местом, откуда могут исходить эти нежелательные испарения, являются бассейны нейтрализации. Для предотвращения выбросов пахучих газов в окружающую среду бассейны нейтрализации плотно закрываются и оборудуются скрубберами, устраняющими неприятные запахи. В качестве отмывающего агента в газовых скрубберах применяется вода или активированный уголь. При этом сам бассейн практически не издает запахов, так как основной их источник (нижний продукт регенератора кислоты) перерабатывается в отдельных замкнутых сосудах.

**Жидкие отходы.** Установка HF-алкилирования оснащена двумя отдельными канализационными системами, что обеспечивает разделение нейтральных и потенциально кислых стоков.

**Кислые воды.** В целях нейтрализации кислых веществ все сточные воды, потенциально могущие содержать HF (ливневые стоки на кислотосодержащих участках и промышленная вода), тяжелые углеводороды и возможная отработанная нейтрализующая среда подаются через кислотную сточную систему в нейтрализующие бассейны. Поступающие в бассейны растворимые фториды с помощью извести преобразуются в  $\text{CaF}_2$ .



**Рис. 1.4.9.** Секция нейтрализации кислоты и регенерации каустика: 1 — барабан отделения жидкости; 2 — нейтрализатор; 3 — скруббер отдувочных и перепускаемых газов

Нейтрализующие бассейны состоят из двух отдельных отсеков (рис. 1.4.10). Пока один отсек заполняется, другой опорожняется. В такой схеме с параллельной нейтрализацией входная линия одного отсека открыта, а выходная — закрыта. Поскольку в нейтрализующий бассейн поступает лишь небольшое количество стоков, входное проходное сечение обычно невелико, за исключением периодов слива из кислотного оборудования. Оператор регулярно проверяет pH и при необходимости перемешивает известковое молоко на дне отсека.

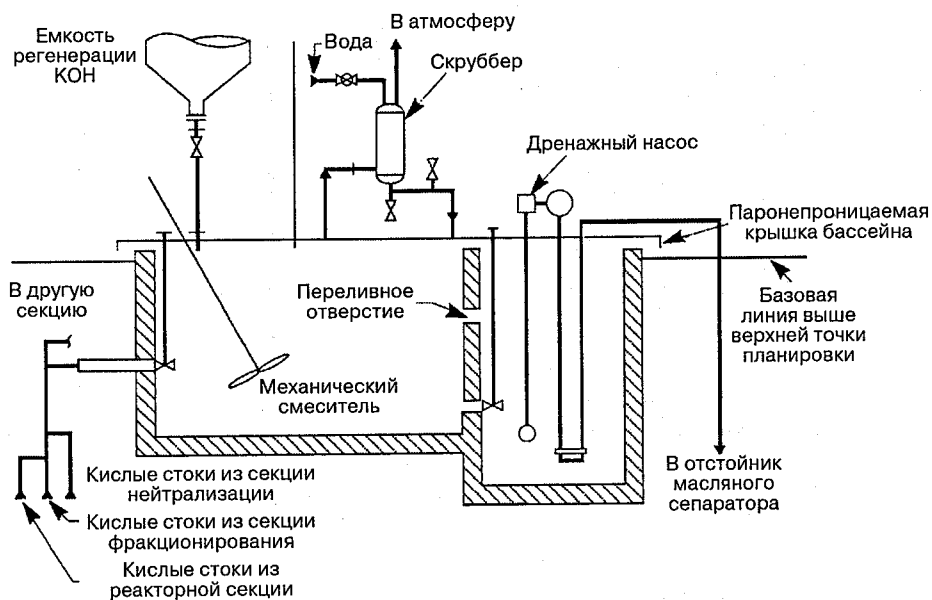


Рис. 1.4.10. Система нейтрализации

После заполнения первого отсека его входная линия перекрывается и открывается входная линия второго отсека; в последний затем вводится известь. Содержимое первого отсека перемешивается, далее с помощью индикаторной бумаги проверяется его pH; если содержимое кислое, из хранилища добавляется известь до тех пор, пока оно не станет основным. После осаждения отходы из первого отсека сливаются.

**Нейтральные воды.** Нейтральные стоки направляются в систему спуска воды НПЗ или в сепараторы API.

**Жидкие технологические отходы (углеводороды и кислота).** Углеводородные и кислотные отходы образуются как в результате некоторых побочных реакций процесса, так и из-за наличия загрязняющих примесей в сырье. Побочные продукты выводятся снизу колонны регенерации кислоты.

Нижний продукт регенерационной колонны состоит главным образом из смесей двух типов. Одна из них — кислотно-водная фаза, образующая при поступлении на установку воды вместе с сырьем. Другая смесь — небольшое количество полимерных веществ, образующихся в ходе некоторых нежелательных побочных реакций процесса. На рис. 1.4.11 показан контур регенерации плавиковой кислоты.





ния должен быть удален согласно соответствующим правилам и нормам либо отправлен производителю для регенерации.

**Другие твердые отходы.** Такие пористые материалы, как ветошь, древесина, трубная теплоизоляция и упаковочные материалы, предположительно контактировавшие с плавиковой кислотой, помещаются в специально предусмотренные для этого контейнеры для удаления и периодически сжигаются. Стоит особо подчеркнуть, что использование деревянных подмостков (как и всякое другое применение древесины в области работ) следует свести к минимуму. Металлические подмости перед удалением с места работ в кислотосодержащей зоне должны быть нейтрализованы.

## УМЕНЬШЕНИЕ ВЫБРОСОВ HF: ПРОЦЕСС ALKAD КОМПАНИЙ CHEVRONTEXACO И UOP

Начиная с середины 80-х гг. растущая озабоченность безопасностью окружающей среды и населения повысила общественное внимание к опасностям, связанным со многими промышленными химикатами, в том числе и с плавиковой кислотой. Ответом на эти опасения со стороны нефтепереработчиков явились системы снижения отрицательных воздействий на окружающую среду, в задачу которых входила минимизация последствий случайных выбросов. *ChevronTexaco* и *UOP* разработали технологию *Alkad* [1], призванную максимально нейтрализовать потенциальную опасность применения плавиковой кислоты и рассчитанную на взаимодействие с другими технологиями ослабления отрицательных воздействий на экологию.

### Уменьшение воздействия плавиковой кислоты на окружающую среду

Хотя к середине 80-х гг. процесс HF-алкилирования лидировал на рынке, растущая озабоченность безопасностью населения и окружающей среды заставила производителей и потребителей HF внести значительные коррективы в процесс обращения с плавиковой кислотой, а также в комплекс мер при случайных выбросах. В 1986 г. *Amoco* и *Ливерморская национальная лаборатория* провели опыты по выбросу HF в атмосферу на принадлежащем министерству энергетики полигоне испытаний разлива сжиженных газообразных топлив в Неваде. В ходе опытов обнаружилось, что плавиковая кислота способна образовывать холодное плотное аэрозольное облако тяжелее воздуха, не рассеивающееся в течение долгого времени. В 1988 г. была проведена другая серия опытов — тесты Хоука, имеющие целью определить влияние водяного орошения на аэрозольное облако плавиковой кислоты. Эти опыты показали, что соотношение 40:1 по объему между водой и HF может снизить содержание распыленной в воздухе плавиковой кислоты примерно на 90% [2]. В результате этих исследований многие нефтеперерабатывающие предприятия в качестве защиты от случайных выбросов смонтировали или планируют смонтировать на установках HF-алкилирования системы водного орошения.

Другие технологии предупреждения последствий выбросов, применяемые нефтеперерабатывающими предприятиями, включают в себя сокращение запасов кислоты, отсекающие клапаны, а также системы обнаружения HF либо быстрой транспортировки кислоты. Их можно классифицировать как внешние системы защитного реагирования, поскольку они зависят от внешней реакции (например, посредством водяного орошения) на обнаруженную утечку.

*ChevronTexaco* и *UOP* решили разработать систему, которая реагировала бы еще до обнаружения утечки. Такую систему можно классифицировать как внутреннюю систе-

му пассивного реагирования, так как она действует немедленно при появлении утечки. В 1991 г. *ChevronTexaco* и *UOP* начали разработку дополнительной системы снижения рисков, связанных с процессом HF-алкилирования. Цель заключалась в разработке такой добавки, которая немедленно подавляла бы образование аэрозоля HF в случае утечки, но никак не мешала бы нормальной работе установки.

### Подавление образования аэрозоля

*ChevronTexaco* в своем центре исследований и разработок в Порт-Артуре, штат Техас, перепробовала большое количество добавок, обладающих способностью подавлять образование аэрозоля. Наиболее перспективные материалы, существенно снижающие образование аэрозоля и при этом сохраняющие работоспособность установки алкилирования, были опробованы в крупномасштабной камере имитации выбросов в Оклахоме [3].

Эксперименты по имитации выбросов с применением добавок показали потенциальную возможность снижения содержания распыленной в воздухе плавиковой кислоты при различных концентрациях добавок. Снижение определялось путем определения массы уловленного вещества относительно массы выброшенного. Достигнутое снижение образования аэрозоля показано на рис. 1.4.12. Его данные показывают, что возможно снижение содержания распыленной в воздухе HF до 80% в зависимости от уровня концентрации добавки, при которой способен работать НПЗ. Применение технологии *Alkad* в сочетании с водяным орошением может дать уменьшение содержания распыленной в воздухе плавиковой кислоты более чем на 95%.

### Разработка процесса

В 1992 г. *ChevronTexaco* и *UOP* провели пробные испытания наиболее перспективной добавки на старейшей из двух установок алкилирования на бывшем НПЗ *Texasco* в Эльдorado, штат Канзас. Во время испытаний установка алкилирования работала удовлетворительно, без изменений, обусловленных наличием добавки в кислоте. После успешного окончания испытаний *UOP* разработала способы регенерации комплекса кислоты и добавки из нижнего продукта регенератора и возврата его в реакторную секцию.

В ходе эксплуатации с 1994 по 1998 г. процесс регенерации подвергался дальнейшей оптимизации. Дополнение установки алкилирования процессом регенерации требует, как правило, установки новой колонны, сепаратора и сопутствующего оборудования. Для



Рис. 1.4.12. Результаты подавления образования аэрозоля

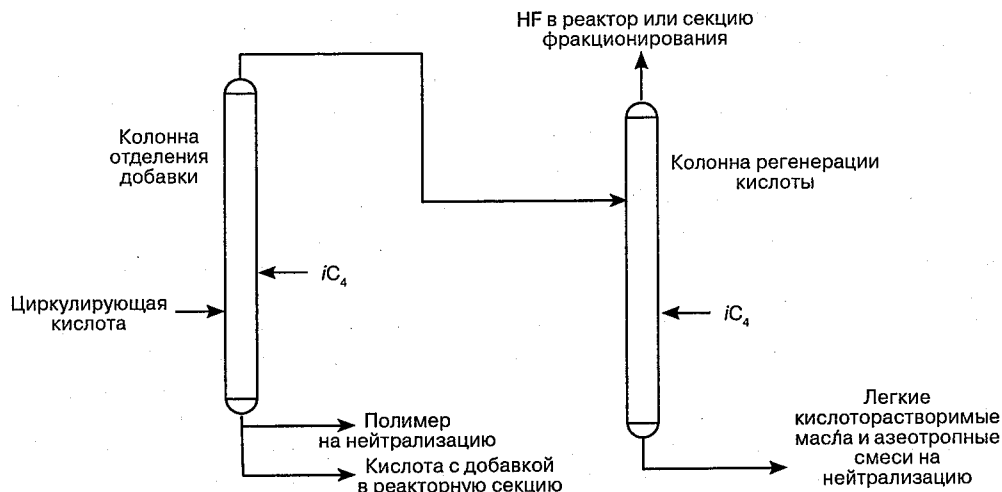


Рис. 1.4.13. Процесс компании UOP регенерации добавки к HF

удаления воды и легких полимеров продолжает применяться колонна регенерации плавиковой кислоты. Упрощенная технологическая схема процесса показана на рис. 1.4.13.

Побочный поток циркулирующей кислоты подается в колонну отделения добавки, откуда снизу выводится поток концентрированного комплекса кислота — добавка и тяжелых кислоторастворимых масел, поступающий сепаратор. Полимер из этого сепаратора направляется на нейтрализацию, а комплекс кислота — добавка возвращается в реакторную секцию. Верхний продукт колонны отделения добавки поступает в колонну регенерации кислоты, откуда сверху отбирается кислота (возвращается в реактор), а снизу — легкие кислоторастворимые масла и вода в виде азеотропной смеси, направляемые на нейтрализацию.

### Опыт промышленной эксплуатации

После завершения строительства модульной секции регенерации добавки в сентябре 1994 г. *Texasco* начала эксплуатацию технологии *Alkad*. Первые же наблюдения после введения добавки показали увеличение октанового числа продукта и снижение КК алкилата. Исследовательское октановое число на 1,5 или более превышало октановое число при базовой схеме работы (рис. 1.4.14). В табл. 1.4.5 приведено сравнение результатов работы установки с добавкой и без нее при прочих одинаковых условиях эксплуатации. Анализ компонентов алкилата свидетельствует о том, что увеличение октанового числа частично обусловлено существенно более высоким октановым числом компонентов C<sub>9+</sub>. В прирост октанового числа вносит свой вклад и повышенное разветвление парафинов в C<sub>7</sub> и более легких фракциях. Начальные данные на рис. 1.4.15 показывают, что 90%-ная точка разгонки алкилата снизилась на 25–35 °F (14–19 °C), а КК — на 30–40 °F (17–22 °C). Так как требования к бензинам становятся всё строже, такое улучшение в параметрах дистилляции может дать возможность производителям примешивать в бензин больше компонентов из других источников, оставаясь в пределах требований стандартов и вместе с тем эффективно увеличивая объем парка смешения бензина. *Texasco* установила такую систему регенерации добавок, затратив около 7 млн долл.

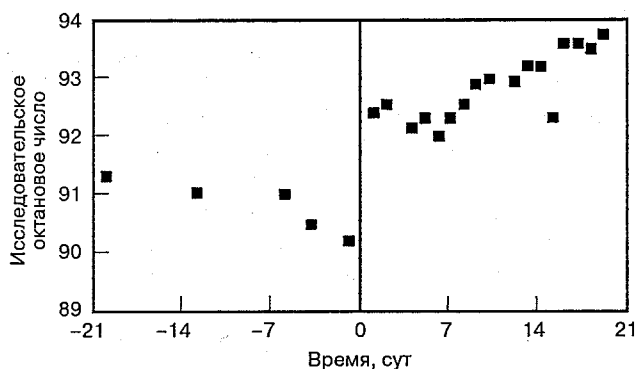


Рис. 1.4.14. Октановое число алкилата

Таблица 1.4.5. Сравнительный состав алкилатов

	Без добавки	С добавкой
ОЧи измеренное	90,8	92,2
Состав, %об. (по жидк.)		
$C_6$	2,84	3,58
$C_7$	14,15	19,06
$C_8$	45,24	44,35
$C_{9+}$	17,49	16,28
ОЧи $C_{9+}$ расчетное	81,6	89,5
Диметилбутан/метилпентан	1,7	2,5
Диметилпентан/метилгексан	51,0	77,1

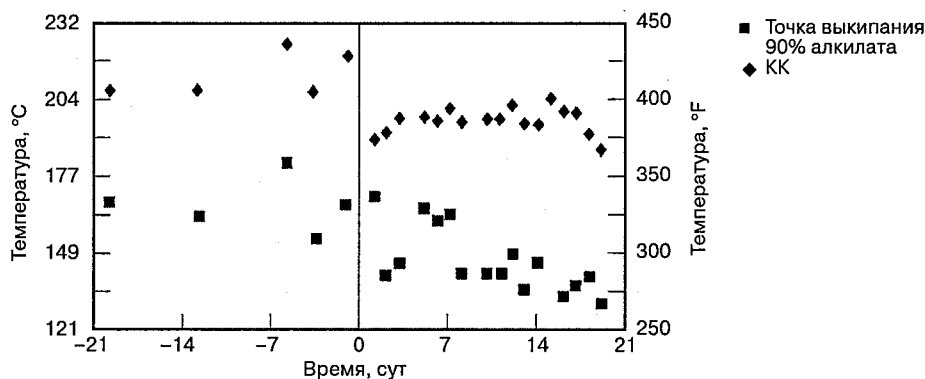


Рис. 1.4.15. Разгонка алкилата

Процесс *Alkad* существенно снижает опасности, связанные со случайными выбросами плавиковой кислоты, и сводит к минимуму дополнительные капиталовложения нефтеперерабатывающего предприятия в технологии уменьшения вредного воздействия на окружающую среду процесса алкилирования.

## ЛИТЕРАТУРА

1. C. Sheckler and H. U. Hammershaimb, "*UOP Alkylation Technology into the 21st Century*," presented at the 1995 UOP Refining Technology Conferences.
2. K. W. Schatz and R. P. Koopman, "*Effectiveness of Water Spray Mitigation Systems for Accidental Releases of Hydrogen Fluoride*," summary report and volumes I–X, NTIS, Springfield, Va., 1989.
3. K. R. Comey, III, L. K. Gilmer, G. P. Partridge, and D. W. Johnson, "*Aerosol Reduction from Episodic Releases of Anhydrous HF Acid by Modifying the Acid Catalyst with Liquid Onium Poly (Hydrogen Fluorides)*," AIChE 1993 Summer National Meeting, Aug. 16, 1993.

# Глава 1.5

## ПРОИЗВОДСТВО ЛИНЕЙНЫХ АЛКИЛБЕНЗОЛОВ

Андреа Боццано  
UOP LLC  
Des Plaines, Illinois

### ВВЕДЕНИЕ

Промышленность по производству моющих средств возникла в конце 1940-х гг. с появлением алкилбензолсульфоната натрия (сульфонола), далеко превосходящего по своей очищающей способности природные мыла. Последние представляют собой натриевые соли жирных кислот, получаемые путем щелочного омыления триглицеридов растительного или животного происхождения. Первые алкилбензолсульфонаты являлись, по сути, додецилбензолсульфонатами натрия и также были известны как «разветвленные алкилбензолсульфонаты». Их получали по методу Фриделя — Крафта алкилированием бензола тетрамерами пропилена — смесью разветвленных олефинов  $C_{12}$ . Додецилбензолы затем сульфировались олеумом или трехоксиью серы ( $SO_3$ ), после чего следовала их нейтрализация гидроксидом натрия или кальцинированной содой.

Вследствие меньшей стоимости и большей эффективности в широком спектре рецептов моющих средств, додецилбензолсульфонаты быстро вытеснили природные мыла в сфере бытовой стирки и мойки посуды. Однако, несмотря на превосходство в качестве, разветвленные алкилбензолсульфонаты имели малую скорость биоразложения в окружающей среде и в начале 1960-х гг. стали вытесняться линейными алкилбензолсульфонатами (ЛАБС), биоразложение линейных алкильных цепей которых было вполне сопоставимо со скоростями разложения природных мыл и других природных и полусинтетических моющих средств.

Применение додецилбензолсульфонатов в США никогда официально не запрещалось, но к концу 1960-х гг. их использование значительно сократилось не только в этой стране, но также в Японии и ряде европейских стран. К концу 1970-х гг. применение линейного(-ых) алкилбензола(-ов) (ЛАБ) получило широкое распространение, и во многих развивающихся странах появились новые мощности по его производству. В настоящее время практически весь мировой объем производства алкилбензолсульфонатов составляют ЛАБС. Спрос на ЛАБ возрос примерно с 1,0 млн т/г. в 1980 г. до 1,7 млн т/г. в 1990 г. Текущий спрос на ЛАБ составляет около 2,5 млн т/г. и по состоянию на 2002 г. растет со скоростью 3,5% в год. Мировой объем производства ЛАБ в 2002 г. составил около 2,8 млн т.

### ПРЕДЫСТОРИЯ ТЕХНОЛОГИИ

Для производства ЛАБ были разработаны самые разные способы. Основной проблемой, с которой столкнулись эти разработки, стало извлечение из керосина или газойля линейных парафинов ( $n$ -парафинов) в интервале от  $C_{10}$  до  $C_{14}$ . Первые попытки извлечения, основанные на применении комплекса с мочевиной, вскоре уступили место адсорбционному разделению и методам извлечения в паровой или жидкой фазе. Эти методы использовали множество типов адсорбентов и десорбентов. Методы адсорбционного разделения, основанные на действии молекулярных сит из цеолитов 5-А, преобладали

в промышленности с середины 1960-х гг. В число типичных промышленных технологических процессов такого разделения входили *Molex* в жидкой фазе с углеводородным десорбентом, включавший технологию с псевдоподвижным слоем *Sorbex* (оба процесса являются торговыми и/или сервисными знаками компании *UOP*); процесс *IsoSiv* той же компании (бывшая *Union Carbide*), работающий в паровой фазе с углеводородным десорбентом; процесс *Ensorb* компании *Exxon*, тоже действующий в паровой фазе, но с аммиачным десорбентом, а также схожая технология, разработанная в бывшей ГДР (Восточная Германия), аналогично работающая в паровой фазе с аммиачным десорбентом и известная под названием «процесс *GDR Parex*». Последний не следует путать с процессом *Parex* компании *UOP* для избирательного извлечения *p*-ксиолов высокой чистоты из ароматических продуктов с применением технологии *Sorbex* с псевдоподвижным слоем.

После извлечения линейных парафинов с достаточно высокой степенью чистоты (обычно более 98%) ими алкилируют бензол для получения ЛАБ. До настоящего времени попытки напрямую алкилировать бензол *n*-парафинами терпели неудачу, поэтому последние приходится преобразовывать до более активного промежуточного продукта.

В течение 1960-х гг. появились следующие способы производства ЛАБ:

- *Хлорирование n-парафинов, где монохлорпарафины выступают в качестве основного продукта.* На второй стадии этого процесса бензол алкилируется монохлорпарафинами в присутствии катализатора — хлорида алюминия  $\text{AlCl}_3$ . Вариант такого способа был разработан и переведен на промышленную эксплуатацию компанией *ARCO Technology Inc.* [1].
- *Хлорирование n-парафинов с последующим дегидрохлорированием и алкилированием образующимися олефинами бензола, как правило, с применением в качестве катализатора плавиковой кислоты.* Примером такого процесса является процесс *CDC* (английская аббревиатура *Chlorination/DehydroChlorination*) компании *Shell*. Такой вид технологии среди прочих промышленно применялся до середины 1980-х гг. компанией *Hüls AG* в Германии.
- *Алкилирование бензола линейными олефинами в присутствии фтористоводородного катализатора.* В этом случае олефины представлены линейными альфа-олефинами — продуктами крекинга парафина (в настоящее время не практикуется), альфа-олефинами олигомеризации этилена или линейными внутренними олефинами — продуктами диспропорционирования олефинов. Различные компании, такие как *British Petroleum (BP)*, *Chevron* (бывшая *Gulf*) и *Shell*, предлагают технологии олигомеризации этилена до линейных альфа-олефинов; *Shell* производит линейные внутренние олефины также путем диспропорционирования в фирменном процессе *Shell Higher Olefins process (SHOP)*.
- *Дегидрирование линейных парафинов до достаточно разбавленных смесей линейных внутренних олефинов в непревращенных n-парафинах с последующим алкилированием бензола олефинами, также с применением плавиковой кислоты в качестве катализатора, но без отделения и концентрирования линейных внутренних олефинов.* Показательными примерами такого подхода являются процессы *Pacol* для каталитического дегидрирования *n*-парафинов, а также *HF Detergent Alkylate* компании *UOP* для алкилирования бензола линейными внутренними олефинами. Подобный подход также практикуется компанией *Huntsman Corp.* (бывшая *Monsanto*) [2, 3].

В начальный период производства ЛАБ хлорирование парафинов с последующим алкилированием в присутствии катализатора  $\text{AlCl}_3$  давало определенные преимуще-



ства. Однако начиная с конца 1960-х гг. ведущим становится способ дегидрирования и HF-алкилирования ввиду экономических выгод и более высокого качества продукта. Хотя в равной мере можно использовать линейные альфа-олефины и линейные внутренние олефины, получаемые не путем дегидрирования, вследствие более низкой стоимости начальных керосиновых фракций обычно преобладали способы дегидрирования *n*-парафинов. В табл. 1.5.1 показано примерное распределение мирового производства ЛАБ в 2001 г. с применением этих технологий. Из таблицы видно, что дегидрирование с последующим алкилированием занимает ведущее место. В 1995 г. был внедрен процесс *Detal*, в котором HF была заменена твердыми гетерогенными катализаторами. На рис. 1.5.1 показаны различные пути производства ЛАБ.

Таблица 1.5.1. Производство ЛАБ в 2001 г. по различным технологиям

Технология	Доля производства, %
Хлорирование и алкилирование	10
Дегидрирование и алкилирование	81
Алкилирование олефинами высокой чистоты	9
Всего	100

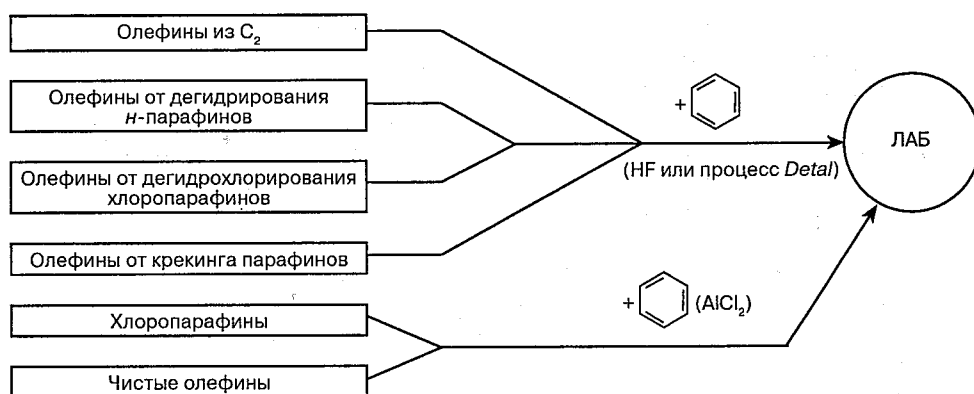


Рис. 1.5.1. Пути получения ЛАБ

## ОПЫТ ПРОМЫШЛЕННОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ

Первый опыт промышленной эксплуатации компанией *UOP* технологий дегидрирования и алкилирования имел место в Японии и Испании в конце 1968 г. Почти все установки, построенные с тех пор по всему миру, использовали технологию *UOP*. Последняя, продолжая исследования и разработки, внедрила многочисленные усовершенствования, которые последовательно улучшали экономические показатели производства ЛАБ и качество продукта. В настоящее время по всему миру действуют более 30 установок производства ЛАБ, применяющих эту технологию.

Новый процесс *Detal* был разработан совместно *UOP* и *PETRESA* (дочерней компанией испанской *CEPSA*). Процесс использует неподвижный слой кислотного, но коррозионно неактивного катализатора, заменившего жидкую плавиковую кислоту в существующем процессе *HF Detergent Alkylate* компании *UOP*.

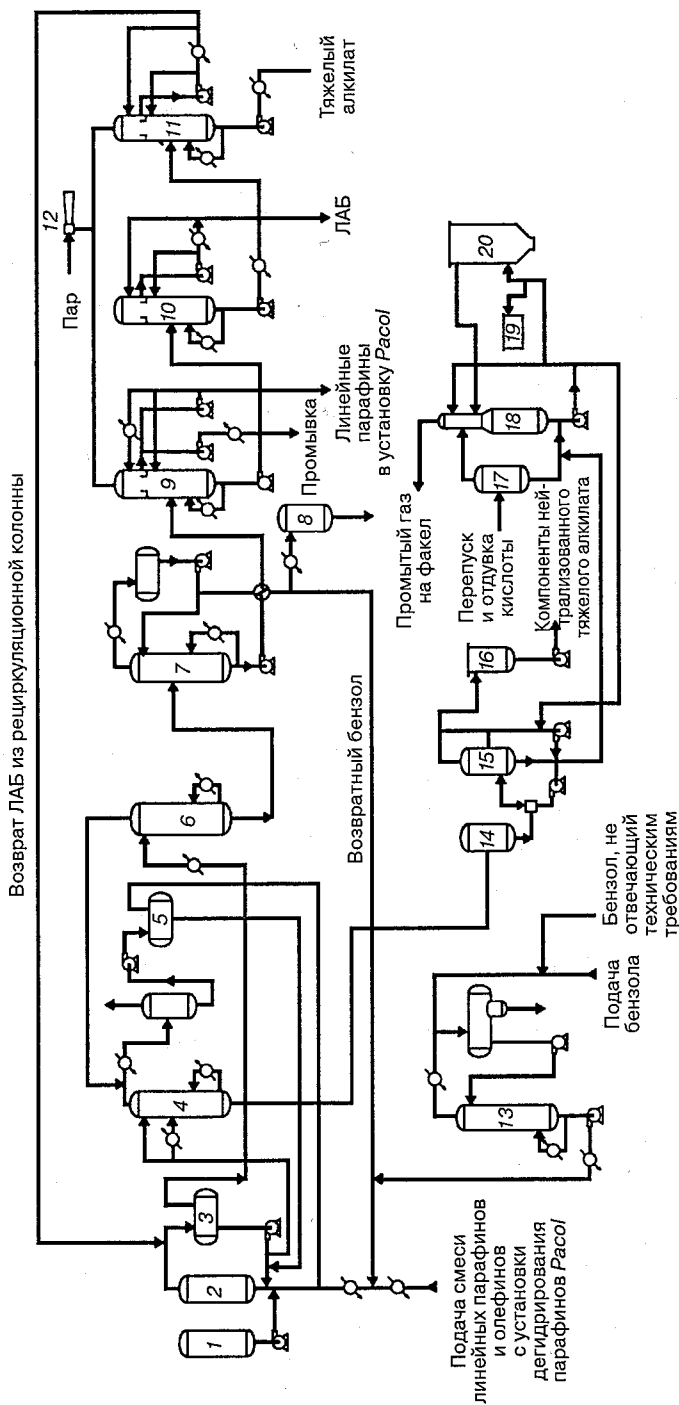
С тех пор как в 1968 г. в строй вступила первая установка *Pacol*, самым предпочтительным катализатором для производства ЛАБ была плавиковая кислота. Причинами ее успешности явились высокая эффективность, отличное товарное качество и удобство применения по сравнению с использовавшимся ранее треххлористым алюминием ( $\text{AlCl}_3$ ). Однако в тех процессах, где в качестве катализатора применялись  $\text{HF}$  и  $\text{AlCl}_3$ , работа с коррозионным катализатором имела следствием увеличение капитальных затрат на установку, равно как и необходимость удаления небольших количеств нейтрализующих веществ, образующихся в ходе процесса. Поэтому преимущества гетерогенного катализатора долгое время никем не оспаривались.

Алкилирование бензола демонстрировалось с применением многих твердых катализаторов, таких как глинистые минералы, цеолиты, окислы металлов и сульфиды. Хотя многие из них чрезвычайно активны, они обычно имеют свойство терять избирательность или стабильность. Ключом к успешности процесса алкилирования с неподвижным слоем катализатора явилась разработка активного, избирательного и стабильного в течение длительного срока эксплуатации катализатора. Исследования в *PETRESA* и *UOP* привели к разработке твердофазного катализатора для алкилирования бензола линейными олефинами с целью получения ЛАБ. Созданный в результате процесс *Detal* был испытан на опытных установках *UOP* и экспериментальных мощностях компании *PETRESA* в Испании и теперь находится в промышленной эксплуатации. К настоящему времени во всём мире действует три установки *Detal* и еще три находятся на стадии разработки. Получаемый продукт постоянного качества отвечает всем требованиям технических условий к ЛАБ, предназначенных для производства моющих средств.

Упрощенные технологические схемы на рис. 1.5.2 и 1.5.3 иллюстрируют основные различия между процессами *HF Detergent Alkylate* и *Detal*. На рис. 1.5.4 показан интегрированный комплекс по производству ЛАБ, совмещающий технологии *Pacol*, *DeFine* и установки алкилирования для производства моющих средств. Технологическая схема установок *Pacol* и *DeFine* остается одной и той же как для фтористоводородного, так и для твердофазного неподвижного слоя катализатора.

В процессе *HF Detergent Alkylate* олефиновое сырьё, подаваемое от установок *Pacol-DeFine*, соединяется с подпиточным и возвратным бензолом и до смешения с плавиковой кислотой подвергается охлаждению. Реакционная секция состоит из смешительного реактора и кислотоотстойника. Часть кислоты из отстойника подается в регенератор  $\text{HF}$ , где для поддержания чистоты кислоты происходит удаление побочных продуктов. Углеводородная фаза из кислотоотстойника поступает в секцию фракционирования, где последовательные фракционирующие колонны отделяют остаток плавиковой кислоты, избыточный бензол, непрореагировавшие *n*-парафины, тяжелый алкилат и товарный ЛАБ. Плавиковая кислота и бензол возвращаются в реактор алкилирования. Непрореагировавшие *n*-парафины проходят через узел обработки алюмооксидами для удаления образовавшихся фторидов и затем возвращаются в установку дегидрирования. На технологической схеме рис. 1.5.2 показана секция обработки плавиковой кислоты и нейтрализации, необходимая для безопасной эксплуатации установки и всегда включаемая в пределы ее границ. На эту секцию приходится существенная часть капитальной стоимости установок алкилирования.

На технологической схеме процесса *Detal* (см. рис. 1.5.3) олефиновое сырьё, соединенное с подпиточным и возвратным бензолом, проходит через реактор с неподвижным слоем твердофазного катализатора. Реакция происходит в достаточно умеренных условиях в жидкой фазе. Алкилат реактора поступает непосредственно в секцию фрак-



**Рис. 1.5.2. Процесс HF Detergent Alkylate:** 1 — барaban для хранения кислот; 2 — смеситель алкилирования; 3 — отстойник алкилирования; 4 — регенератор кислоты; 5 — отстойник HF; 6 — колонна отгонки HF; 7 — бензольная колонна; 8 — узел очистки бензола оксидом алюминия; 9 — парафиновая колонна; 10 — колонна вторичной перегонки; 11 — рециркуляционная колонна; 12 — вакуумный эжектор; 13 — колонна отгонки бензола; 14 — барaban отделения полимеров; 15 — нейтрализатор полимеров; 16 — барaban дегазатора; 17 — барабанный отделитель; 18 — скруббер; 19 — емкость смешения KOH; 20 — регенератор KOH

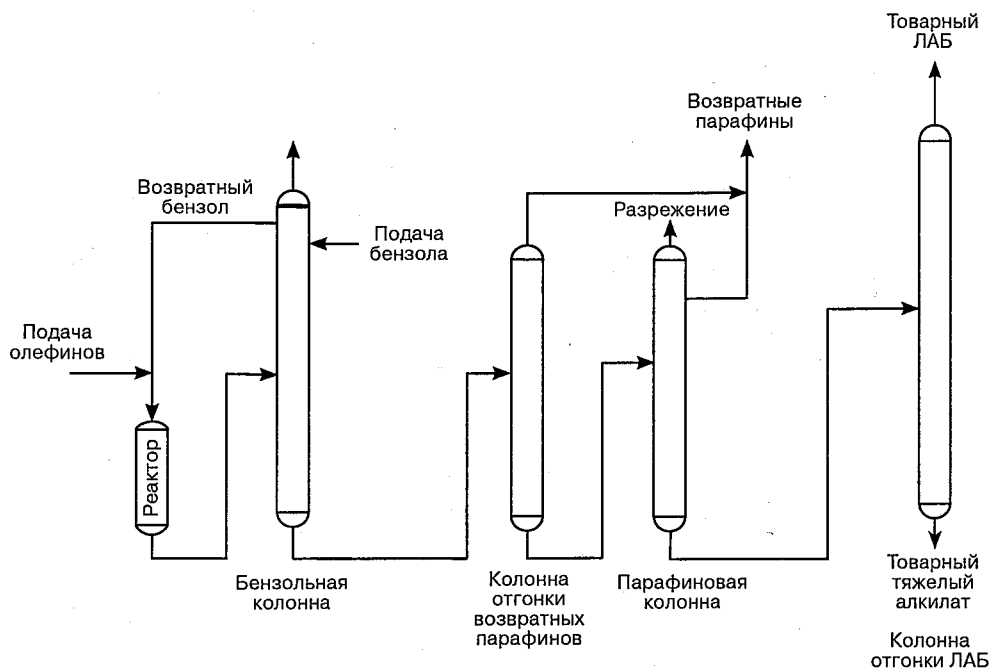


Рис. 1.5.3. Технологическая схема процесса *Detal*

ционирования, во многом схожую с секцией фракционирования фтористоводородной системы, — за исключением того, что отсутствуют колонна отгонки плавиковой кислоты и узел обработки оксидом алюминия. Исключены также вся реакторная секция HF (включая смесительный реактор), кислотоотстойник, регенератор HF и сопутствующая трубопроводная обвязка. Кроме того, нет необходимости в определенном оборудовании (в частности, в специальных металлах) для безопасного обращения с плавиковой кислотой, нейтрализации потоков алкилата и удаления продуктов нейтрализации.

Поскольку в процессе *Detal* перерабатываются лишь такие углеводороды, как парафины, бензол и алкилбензолы, для изготовления оборудования достаточно обычной углеродистой стали. Таким образом, отпадает необходимость в деталях из сплава монель и специальных уплотнениях для насосов, применяемых во фтористоводородной технологии.

Исследования фильтра *Detal* показали, что диолефины и некоторые другие примеси, главным образом ароматические соединения, поступающие из установки дегидрирования *Pacol*, оказывают существенное влияние на активность и стабильность катализатора *Detal*, равно как и на качество товарного ЛАБ. Поэтому для преобразования диолефинов в моноолефины приходится применять процесс *DeFine*. Кроме того, *UOP* разработала технологию удаления ароматических соединений из сырья, подаваемого на установку алкилирования. Обычно эти ароматические соединения алкилируются олефинами и образуют в установке алкилирования побочный тяжелый алкилат. Таким образом, удаление ароматических соединений дает сразу два преимущества: повышение выхода товарного ЛАБ и улучшение активности катализатора *Detal*.

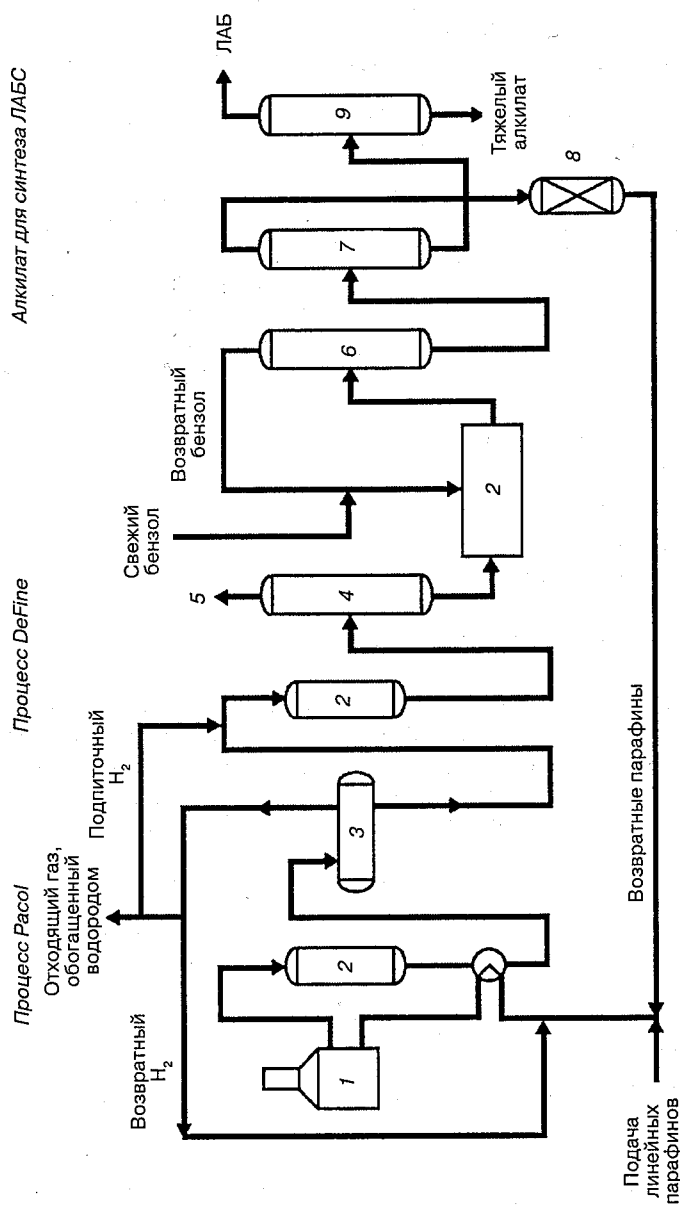


Рис. 1.5.4. Производство ЛАБ из линейных парафинов: 1 — подогреватель; 2 — реактор; 3 — газожидкостный сепаратор; 4 — колонна отгонки; 5 — легкие фракции; 6 — бензольная колонна; 7 — парафиновая колонна; 8 — узел обработки оксидом алюминия; 9 — колонна вторичной перегонки

## КАЧЕСТВО ПРОДУКТА

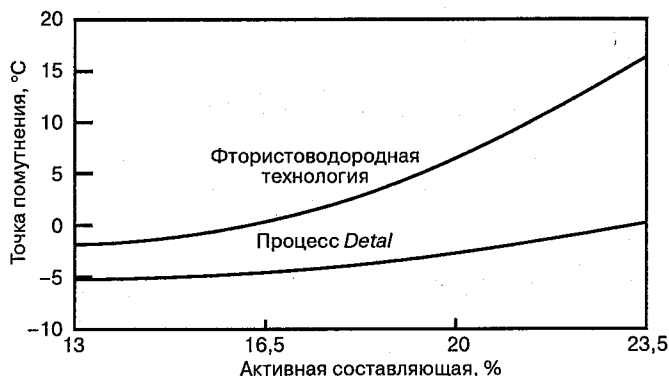
В табл. 1.5.2 сравниваются свойства товарного ЛАБ двух каталитических систем: HF и *Detal*. По качеству продукты схожи, но ЛАБ, производимый установкой *Detal*, обладает несколько большей линейностью. Вместе с тем этот продукт характеризуется меньшим уровнем содержания тетралинов (тетрагидронафталинов) — менее 0,5%.

Сульфонат продукта процесса *Detal* имеет более светлую окраску. Данные табл. 1.5.2 дают понять, что цветовое значение по колориметру Клетта 5%-ного активного раствора линейного алкилсульфоната процесса *Detal* ниже, чем алкилсульфоната, получаемого по фтористоводородной технологии.

**Таблица 1.5.2.** Сравнительные свойства ЛАБ, получаемых в процессе *Detal* и по фтористоводородной технологии

	Типичный ЛАБ фтористоводородной технологии	Типичный ЛАБ процесса <i>Detal</i>
Удельный вес	0,86	0,86
Бромное число	< 15	< 10
Цветовое значение по колориметру Сейболта	< 30	< 30
Содержание воды, мл/м <sup>3</sup>	< 100	< 100
Содержание тетралинов, %масс.	< 1,0	< 0,5
Содержание 2-фенилалканов, %масс.	15–18	> 25
Содержание <i>n</i> -алкилбензола, %масс.	93	94
Цветовое значение 5%-ного активного раствора линейного алкилсульфоната по колориметру Клетта	20–40	10–30

Наиболее существенная разница между ЛАБ, получаемыми в процессе *Detal* и по фтористоводородной технологии, заключается в более высоком содержании 2-фенилалканов в продукте процесса *Detal*. Повышенное содержание 2-фенилалканов улучшает растворимость сульфонированного ЛАБ. Эта разница особенно важна для жидких составов, что иллюстрируется рис. 1.5.5, на котором показана точка помутнения линейного ал-



**Рис. 1.5.5.** Сравнительная растворимость ЛАБ, получаемых в процессе *Detal* и по фтористоводородной технологии

килсульфоната, получаемого по обеим технологиям. Активный 13–25%-ный раствор линейного алкилсульфоната натрия — продукт процесса *Detal* — обладает более высокой точкой помутнения и меньшей чувствительностью к концентрации по сравнению с продуктом фтористоводородной технологии.

## ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ

Был подготовлен сравнительный экономический анализ производства 80 тыс. т ЛАБ в год по технологиям процессов HF *Detergent Alkylate* и *Detal*. Комплекс был принят состоящим из установок *Pacol*, *DeFine* и HF *Detergent Alkylate* либо *Detal* (последний — со ступенью удаления ароматических соединений), а также линии транспортировки горячей нефти. Общее время эксплуатации оборудования в течение одного года было принято за 8000 ч, что соответствует эффективной производительности 240 т/сут.

Стоимость сооружения комплекса, основанного на процессе HF *Detergent Alkylate*, была оценена в 56 млн долл. Расчетная стоимость сооружения комплекса, основанного на процессе *Detal*, составила 45 млн долл. Все затраты на проектирование, сооружение и труд оценивались на базе расценок для северного побережья Мексиканского залива.

Результаты экономического анализа приведены в табл. 1.5.3. Средняя молекулярная масса производимого ЛАБ оценивалась в 240 единиц.

В число побочных продуктов входили водород 95%-ной чистоты, легкие фракции, тяжелый алкилат и кубовый продукт регенератора HF. Потребность в энергоносителях соответствовала типичному комплексу по производству ЛАБ современной конструкции UOP. Себестоимость переработки и удаления тяжелого алкилата в анализ не включались.

Суммарные капиталовложения в установки *Pacol*, *DeFine* и оборудование транспортировки горячей нефти в обоих случаях примерно одинаковы. Долгосрочные капиталовложения в секцию алкилирования снизились примерно на 15%. Отсутствие плавиковой кислоты, а значит и необходимости в соответствующем оборудовании для нейтрализации кислых отходов, выражается в более низких эксплуатационных затратах.

Таблица 1.5.3. Сравнение экономических показателей комплексов по производству ЛАБ, основанных на процессах HF *Detergent Alkylate* и *Detal*\*

	Стоимость единицы, долл.	HF <i>Detergent Alkylate</i> , на 1 т ЛАБ		<i>Detal</i> , на 1 т ЛАБ	
		показатель	долл.	показатель	долл.
Сырьё:					
н-парафины, т	480	0,78	350	0,78	352
бензол, т	300	0,33	99	0,33	100
побочные продукты, т	—	0,33	20	—	21
Катализаторы и химреагенты	—	—	21	—	28
Энергоносители:					
электроэнергия, кВт	0,05	283	14	281	14
охлаждающая вода, м³	0,02	81	2	24	1
расход топлива, млн ккал	3,74	2,86	25	3,04	27
Постоянные издержки	—	—	—	—	—

Таблица 1.5.3 (окончание)

Стоимость единицы, долл.	HF Detergent Alkylate, на 1 т ЛАБ		Deter, на 1 т ЛАБ	
	показатель	долл.	показатель	долл.
Движение наличных средств, млн долл. (при себестоимости ЛАБ 850 долл./т)		24,4		24,2
Расчетная стоимость сооружения, млн долл.		70,1		56,6
Окупаемость, лет (фиксированных капиталовложений)		2,2		1,9

\* Расчетная база: за основу принята себестоимость производства 80 000 т ЛАБ в год.

Таблица 1.5.4. Спрос на ЛАБ по географическим зонам

Зона	Потребление ЛАБ, 10 <sup>3</sup> т	
	1980	2000
Европа и бывший Советский Союз	415	470
Африка	35	140
Ближний Восток	30	170
Азия	280	800
Северная и Южная Америка	290	820
Всего	1050	2400

## РЫНКИ СБЫТА

Динамика спроса на ЛАБ имеет свою специфику для каждой географической зоны. С начала 1990-х гг. различие в темпах изменения спроса отражало не только уровень развитости рынков, но и тенденции к оздоровлению экономики. Данные табл. 1.5.4 отражают уровень потребления ЛАБ в разных географических зонах по состоянию на 1980 и 2000 гг. Для прогнозирования ожидаемого уровня спроса на ЛАБ в мире использовался показатель среднего уровня потребления на душу населения. На рис. 1.5.6 эти данные представлены в килограммах на душу населения за 1991 г. Все эти цифры подчеркивают тенденции развития спроса на мировых рынках и позволяют обосновать сценарии его изменения для различных регионов.

## ВЫВОДЫ

ЛАБ продолжает оставаться, независимо от источника сырья, наиболее рентабельным промежуточным продуктом для производства моющих средств. Растущий спрос на ЛАБ стимулируется увеличением потребления в странах, не входящих в Организацию экономического сотрудничества и развития (ОЭСР). Ожидаемый рост потребления ЛАБ в течение последующих десяти лет составляет в среднем 650 тыс. т/г. Развитие торговли между различными регионами, производящими ЛАБ, привело к выравниванию и повышению строгости технических требований к продукту в различных регионах мира.



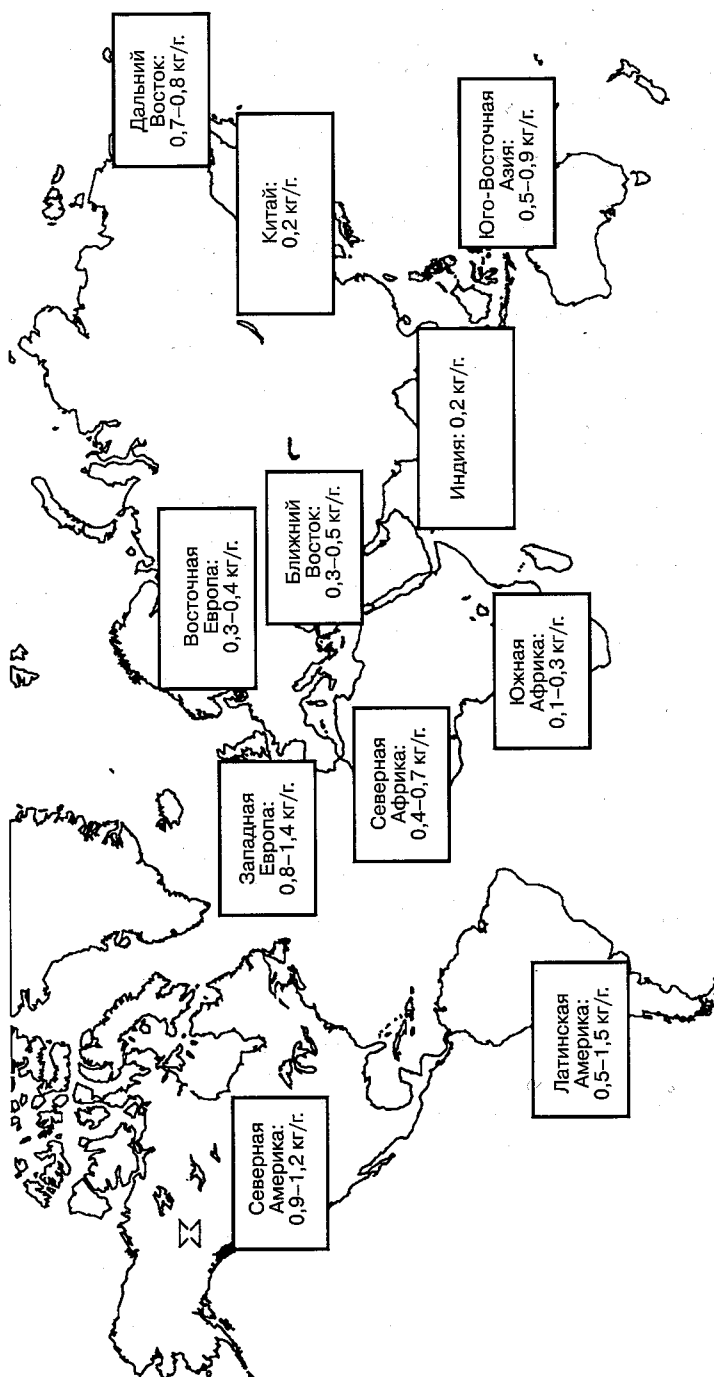


Рис. 1.5.6. Расчетные данные по потреблению ЛАБ на душу населения за 1991 г.

Исследования и разработки в технологии производства ЛАБ решили многие важные вопросы, стоящие перед промышленностью в 1990-х гг.: повышение выхода продукта и улучшение экономических показателей, улучшение качества товарного продукта, вопросы безопасности производства и охраны окружающей среды.

Использование больших объемов линейных алкилсульфатов, получаемых из ЛАБ за последние 40 лет, привело к обширным экологическим исследованиям этого поверхностно-активного вещества (ПАВ) промышленными компаниями и потребительскими организациями. Ни одно из ПАВ не подвергалось столь тщательному изучению, как ЛАБ. Такой критический подход привел к разработке усовершенствованных методов обнаружения линейных алкилсульфатов вне лабораторных условий, а также модельных прогнозов. Применение этих технологий контроля в реальных условиях в различных странах на протяжении последних десяти лет лишь подтвердило долгосрочную жизнеспособность ЛАБ с точки зрения экологической безопасности.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Данная глава заимствована из работы *Growth and Developments in LAB Technologies: Thirty Years of Innovation and More to Come* («Развитие и разработки технологий ЛАБ: более тридцати лет новаторства»), написанной Дж. Л. Берна и А. Морено (*J. L. Berna and A. Moreno*), сотрудниками компании *PETRESA*, Испания, и А. Банерджи, Т. Р. Фричем и Б. М. Вора, сотрудниками компании *UOP*, Дес Плэйнс, штат Иллинойс, США. Работа представлена публике в 1993 г. на Всемирном конгрессе по ПАВ в Монтрё, Швейцария, 23 сентября 1993 г.

## ЛИТЕРАТУРА

1. ARCO Technology Inc., *Hydrocarbon Processing*, **64** (11), 127, 1985.
2. J. F. Roth and A. R. Schaefer, U.S. Patent 3,356,757 (to Monsanto).
3. R. E. Berg and B. V. Vora, *Encyclopedia of Chemical Processing and Design*, vol. 15, Marcel Dekker, New York, 1982, pp. 266–284.
4. E. Matthijs and H. de Henau, “Determination of LAS,” *Tenside Surfactant Detergents*, **24**, 193–199, 1987.
5. J. L. Berna et al., “The Fate of LAS in the Environment,” *Tenside Surfactant Detergents*, **26**, (2), 101–107, 1989.
6. H. A. Painter et al., “The Behaviour of LAS in Sewage Treatment Plants,” *Tenside Surfactant Detergents*, **26**, (2), 108–115, 1989.

## Глава 1.6

# ПРОЦЕСС *Q-MAX*<sup>™</sup> ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА КУМОЛА (ИЗОПРОПИЛБЕНЗОЛА)

Гэри А. Петерсон и Роберт Дж. Шмидт  
*UOP LLC*  
*Des Plaines, Illinois*

## ВВЕДЕНИЕ

В ходе процесса *Q-Max*<sup>™</sup> бензол и пропилен в присутствии регенерируемого цеолитового катализатора превращаются в высококачественный кумол. Процесс *Q-Max* представляет собой важный шаг вперед по сравнению с предшествующими технологиями производства кумола, характеризуясь исключительно высоким выходом продукта отличного качества, сравнительно низкими капитальными и эксплуатационными затратами, пониженным объемом твердых отходов и коррозионно-стойкой средой.

Кумол промышленно производится путем алкилирования бензола пропиленом в присутствии кислотного катализатора. В течение многих лет для реакции алкилирования было опробовано множество катализаторов, в том числе трифторид бора, фторид водорода, хлорид алюминия и фосфорная кислота. В 1930-х гг. *UOP* внедрила в производство процесс каталитической конденсации, в котором для олигомеризации легких олефинов побочными продуктами термического крекинга нефти в тяжелые парафины, которые можно было примешивать в бензин, применялся катализатор, представлявший собой фосфорную кислоту в твердой фазе. Во время Второй мировой войны этот процесс был приспособлен для производства из бензола и пропилена кумола как высокооктанового компонента смешения бензинов для военной авиации. Сегодня кумолы уже не применяются в качестве топлива, но растет их важность как сырья для производства фенола.

Хотя фосфорная кислота в твердой фазе (ТФК) представляет собой весьма эффективный и экономичный катализатор для синтеза кумола, для ее применения существуют ограничения, которые выражаются в следующем:

- 1) вследствие олигомеризации пропилен и образования тяжелого алкилата выход кумола составляет не более 95%;
- 2) катализатор не регенерируется и подлежит удалению после каждого цикла катализа.

В последние годы производители были вынуждены постоянно улучшать качество кумола с тем, чтобы получаемый из него фенол (а также ацетон и альфа-метилстирол — побочные, но тоже важные его производные) могли отвечать всем существующим требованиям. Двадцать пять лет назад большая часть фенола уходила в основном на производство фенольных смол, а также ацетона, применявшегося в качестве растворителя. Сегодня как фенол, так и ацетон всё больше применяются для производства таких полимеров, как поликарбонаты и нейлон. Постоянные усовершенствования процесса с твердофазной фосфорной кислотой диктовали необходимость идти нога в ногу с возросшими требованиями к качеству товарного кумола, но производители продолжали искать усовершенствования того же процесса производства кумола, обещавшие лучшее качество продукта при большем его выходе.

Поскольку было известно, что цеолиты избирательно способствуют протеканию многих реакций, катализируемых кислотами, *UOP* начала поиски нового катализатора для производства кумола, на который не влияли бы те ограничения, что связаны с применением твердофазной фосфорной кислоты. Целью *UOP* была разработка регенерируемого катализатора, который мог бы повысить выход кумола и снизить себестоимость производства. Было опробовано более 100 различных катализирующих веществ, в том числе мордениты, *Y*-цеолиты, аморфные кремнеземы и бета-цеолит. Наиболее перспективные материалы были подвергнуты модификации для улучшения их селективности и дальнейшего более строгого тестирования. К 1992 г. *UOP* выбрала наиболее перспективный катализатор для производства кумола на базе бета-цеолита, после чего приступила к оптимизации основанного на нём процесса. Результатом всей этой работы явились процесс *Q-Max* и каталитическая система *QZ-2000*.

## ХИМИЯ ПРОЦЕССА

Синтез кумола из бензола и пропилена представляет собой модифицированный процесс Фриделя — Крафта, который может проходить со многими различными кислотными катализаторами. Химия процесса алкилирования и механизм реакции показаны на рис. 1.6.1. Олефин образует промежуточный ион карбония, воздействующий на ароматическое ядро в механизме электрофильного замещения. Углеродный атом пропилена в соответствии с правилом Марковникова приобретает двойную олефиновую связь. Добавление алкильного заместителя к бензольному кольцу слабо подталкивает его к дальнейшему алкилированию с образованием диизопропилбензола (ДИПБ) и более тяжелого побочного алкилата.

Катализатор *QZ-2000* действует как сильная кислота. Активные участки кремнийалюминиевой структуры катализатора являются для адсорбированного олефина донорами протонов. Так как *QZ-2000* является сильной кислотой, он может действовать при весьма низких температурах.

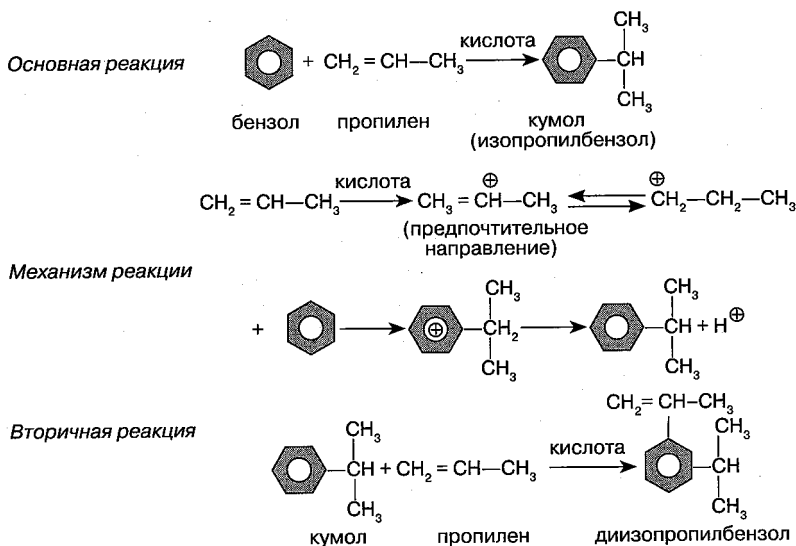


Рис. 1.6.1. Механизм алкилирования

Низкая температура реакции снижает скорость конкурирующих реакций олигомеризации олефина, что выражается в большей избирательности по отношению к кумолу и уменьшает образование тяжелых побочных продуктов.

### Трансalkилирование (переalkилирование) ДИПБ

Трансalkилирование представляет собой кислотно катализируемый перенос изопропильной группы от молекулы ДИПБ к бензольной с образованием двух молекул кумола (рис. 1.6.2). Процесс *Q-Max* предусматривает секцию реакции alkилирования, в которой образуется около 85–95 %масс. кумола и 5–15 %масс. ДИПБ. После отделения товарного кумола путем фракционирования ДИПБ реагирует с возвратным бензолом при оптимальных условиях с трансalkилированием и образованием дополнительного количества кумола. При совместной работе реакторов alkилирования и трансalkилирования, дающей возможность использовать все преимущества катализатора *QZ-2000*, выход кумола возрастает до 99,7 %масс.

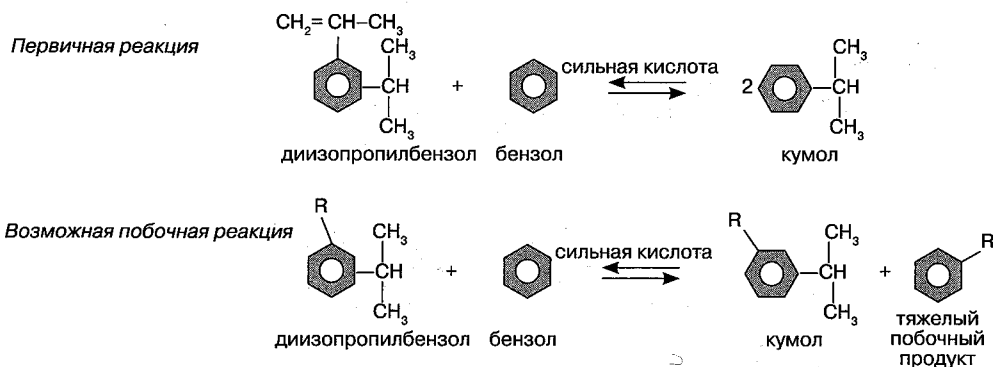


Рис. 1.6.2. Химия трансalkилирования

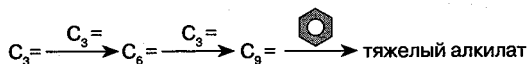
### Побочные реакции

Кроме основной реакции alkилирования бензола пропиленом, все кислотные катализаторы в той или иной мере способствуют нежелательным побочным реакциям (рис. 1.6.3). К числу последних относятся:

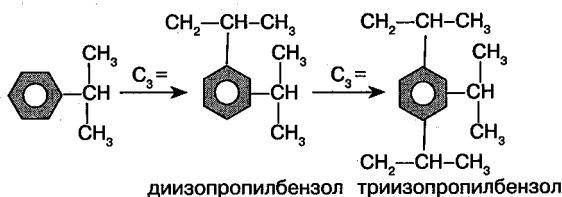
- **Олигомеризация олефинов.** Модель кислотно катализируемого alkилирования можно представить диффузией олефинов на насыщенные бензолом активные участки с последующими адсорбцией и реакцией. Возможной побочной реакцией является соединение карбониевого иона с пропиленом, что ведет к образованию олефина  $C_6$ , или даже дальнейшая реакция с образованием олефинов  $C_9$ ,  $C_{12}$  либо более тяжелых.
- **Alkилирование бензола тяжелыми олефинами.** После образования тяжелых олефинов через механизм олигомеризации они могут вступать в реакцию с бензолом с образованием гексилбензола и более тяжелых побочных alkилированных бензолов.
- **Полиalkилирование.** Введение изопропильной группы в бензольное кольцо с образованием кумола слабо стимулирует кольцо к дальнейшему замещению, главным образом в мета- и пара-позициях, с образованием ДИПБ и более тяжелых alkилатов.

- *Реакции гидридного переноса.* Перенос водорода к олефину третичным атомом углерода кумола способен привести к образованию кумилового карбониевого иона, который может реагировать с другой молекулой бензола, образуя дифенилпропан.

Олигомеризация олефина



Полиалкилирование



Гидридный перенос

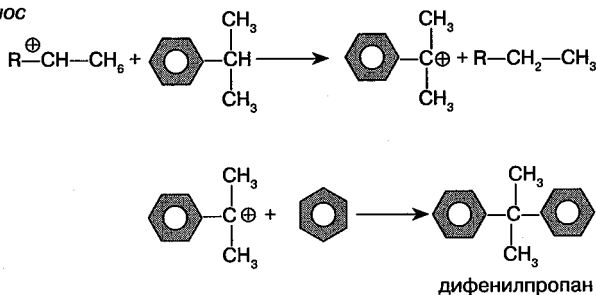


Рис. 1.6.3. Возможные побочные реакции при алкилировании

В процессе *Q-Max* механизм действия катализатора *QZ-2000* и рабочие условия, действуя совместно, сводят к минимуму влияние этих побочных реакций. Результатом является исключительно высокий выход товарного кумола.

## ОПИСАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

На рис. 1.6.4 представлена технологическая схема процесса *Q-Max*. Типичный реактор алкилирования состоит из четырех слоев катализатора, заключенных в единую оболочку. Свежий бензол в целях удаления избыточной воды пропускается через среднюю верхнюю секцию колонны депропанизатора и далее через боковые каналы подается в реактор алкилирования. С верха бензольной колонны в реакторы алкилирования и трансалкилирования поступает возвратный бензол. Смесь свежего и возвратного бензола пропускается вниз по реактору алкилирования. Свежий пропилен распределяется между четырьмя слоями катализатора. Для избежания полиалкилирования и уменьшения олигомеризации олефина используется избыток бензола. Поскольку реакция экзотермическая, повышение температуры в реакторе компенсируется возвратом части его алкилата на его вход, что действует как своего рода теплоотвод. Кроме того, входная температура каждого слоя снижается до температуры первого слоя путем закачки части охлажденного алкилата реактора между слоями.

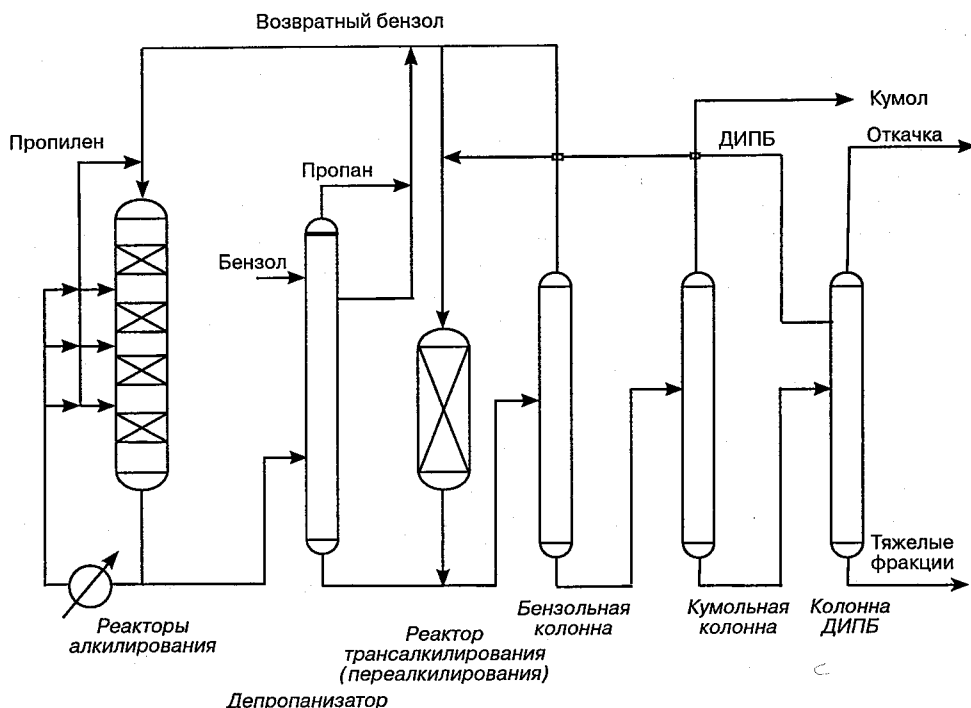


Рис. 1.6.4. Технологическая схема процесса

Из реактора алкилирования алкилат направляется в колонну депропанизатора, где удаляются пропан и вода, которые могли поступить вместе с пропиленовым сырьем. Нижний продукт колонны депропанизатора подается в бензольную колонну, где избыток бензола собирается наверху и возвращается в реактор алкилирования. Нижний продукт бензольной колонны подается в кумольную колонну, с выделением верхнего продукта в виде товарного кумола. Нижний продукт кумольной колонны, содержащий главным образом ДИПБ, направляется в колонну ДИПБ. Диизопропилбензол покидает колонну через боковой канал и возвращается в реактор трансалкилирования. Нижний продукт колонны ДИПБ состоит из тяжелых ароматических побочных продуктов, которые, как правило, примешиваются в котельное топливо. Теплота для секции фракционирования продукта обеспечивается паром или горячим маслом.

Часть возвратного бензола с верха бензольной колонны соединяется с возвратным ДИПБ из бокового отводного канала колонны ДИПБ и направляется в реактор трансалкилирования, где ДИПБ и бензол преобразуются в дополнительное количество кумола. Затем алкилат реактора трансалкилирования подается в бензольную колонну.

Катализатор QZ-2000, используемый в реакторах алкилирования и трансалкилирования, является регенерируемым. После каждого цикла отработки катализатор, как правило, вывозится сертифицированным подрядчиком по регенерации, который восстанавливает его путем простого выжигания углерода. Однако установку можно сконструировать и так, чтобы восстанавливать катализатор на месте. Умеренные условия эксплуатации и некоррозионность процесса позволяют изготавливать установку из обычной углеродистой стали.

## КАЧЕСТВО СЫРЬЯ

### Влияние примесей в сырье на чистоту товарного кумола

В процессе *Q-Max* влияние нежелательных побочных реакций минимально: чистота товарного кумола определяется в основном остаточным переходом примесей из сырья. Вследствие высокой активности катализатора *QZ-2000* он способен работать при довольно низких температурах, что резко снижает скорость конкурирующих реакций олигомеризации олефина и минимизирует образование тяжелых побочных продуктов. Таким образом, содержание примесей в товарном кумоле процесса *Q-Max* определяется главным образом содержанием примесей в сырье. В табл. 1.6.1 перечислены основные примеси в товарном кумоле, вызывающие озабоченность у производителей, а на рис. 1.6.5 изображены реакции, где сырьевые примеси приводят к образованию примесей в товарном кумоле.

Таблица 1.6.1. Типичные загрязнители кумола

Остаточные примеси	Загрязнение фенольной установки
Неароматические соединения	Образование кислот и других побочных продуктов в фенольной установке, потеря выхода продукта
Этилбензол	Образование ацетальдегида, ацетоновый загрязнитель
<i>n</i> -Пропилбензол	Образование пропиональдегида, ацетоновый загрязнитель
Бутилбензолы	Сопротивление окислению, альфа-метилстирольный загрязнитель
Цимолы	Образование крезолов, фенольный загрязнитель
Полиалкилаты	Образование алкилфенолов, потеря выхода продукта

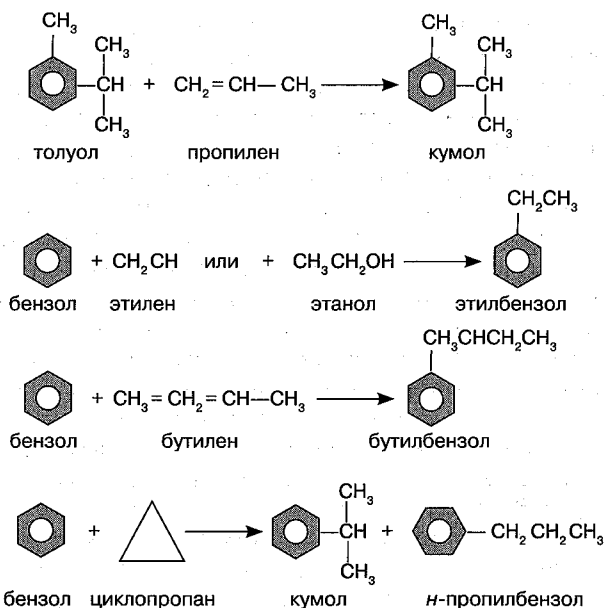


Рис. 1.6.5. Реакции, в которых участвуют примеси в сырье



- **Цимол и этилбензол.** Цимол образуется алкилированием толуола пропиленом. Толуол может либо уже присутствовать в бензольном сырье, либо образовываться в реакторе алкилирования из метанола и бензола. Этилбензол образуется главным образом из этиленовых примесей в пропиленовом сырье. Однако этилбензол, как и цимол, может образовываться из этанола. Для предотвращения намерзания гидратов в трубопроводах в  $C_3$  иногда добавляют небольшие количества метанола и этанола. Несмотря на устойчивость катализатора *Q-Max* к этим спиртам, в целях максимального снижения уровня содержания этилбензола и цимол в товарном кумоле может оказаться желательным вымывать спирты из сырья водой.
- **Бутилбензол.** Хотя бутилбензол образуется в основном из остаточных количеств бутилена в пропиленовом сырье, он способен создаваться и посредством олигомеризации олефинов. Впрочем, низкая температура реакции процесса *Q-Max* снижает скорость олигомеризации, вследствие чего бутилбензол образуется лишь в минимальных количествах.
- ***n*-Пропилбензол (НПБ)** образуется из остаточных количеств циклопропана в пропиленовом сырье. По химическому поведению циклопропан схож с олефином: он реагирует с бензолом, образуя кумол или НПБ. Тенденция к образованию НПБ вместо кумола слабеет с понижением температуры реакции. К сожалению, низкая температура реакции влечет за собой рост скорости деактивации катализатора (рис. 1.6.6). Ввиду исключительной стабильности каталитической системы *QZ-2000* установка *Q-Max* способна работать длительное время, продолжая поддерживать величину НПБ в товарном кумоле на приемлемом уровне. Например, при типичном пропиленовом сырье, производимом установкой крекинга в псевдоожиженном слое катализатора и содержащем нормальные количества циклопропана, процесс *Q-Max* способен производить товарный кумол, содержащий менее 250 мг НПБ на тонну продукта, сохраняя при этом приемлемый срок службы катализатора.

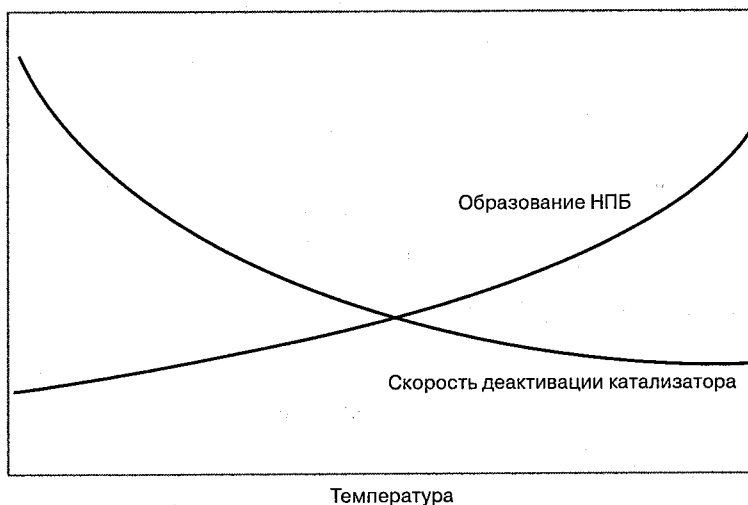


Рис. 1.6.6. Влияние температуры реактора

### Влияние катализаторных ядов на свойства катализатора

В табл. 1.6.2 приведен список возможных ядов катализатора процесса *Q-Max*. Все перечисленные соединения нейтрализуют активные участки цеолитов. С этими потенциальными ядами легко справляются качественная подготовка сырья или испытанная технология защитного слоя.

**Таблица 1.6.2.** Способы устранения проблемы возможных катализаторных ядов

Яд	Источник	Способ устранения
Азотистые основания	Остаточное содержание в сырье	Защитный слой
Аммиак	Примеси в сырье, производимом установкой <i>FCC</i>	Промывка водой или защитный слой
Арсин ( $\text{AsH}_3$ )	Примеси в сырье, производимом установкой <i>FCC</i>	Защитный слой

Вода в среде алкилирования способна действовать как основание Брёнстеда, нейтрализуя в первую очередь некоторые сильные кислотные центры на поверхности цеолита. Однако в результате высокой активности, присущей катализатору *Q-Max*, вода не оказывает неблагоприятного влияния при нормальном уровне влажности сырья и обычных условиях алкилирования и трансалкилирования. Катализатор *Q-Max* способен перерабатывать сырьё с влажностью вплоть до нормального насыщения, обычно от 500 до 1000 г/т, без всякой потери стабильности или активности катализатора.

При обычном уровне содержания в пропиленовом и бензольном сырье, применяемом для производства кумола, сера не оказывает воздействия на стабильность или активность катализатора *Q-Max*. Однако остаточное содержание серы в товарном кумоле может представлять проблему при последующем производстве определенных мономеров (например, при гидрировании фенола для получения капролактама). В установке *Q-Max* большая часть соединений серы, связанных с пропиленом (меркаптаны) и бензолом (тиофены), переходит в продукты, точка кипения которых находится вне интервала кипения кумола. Но содержание серы в товарном кумоле зависит от ее содержания в пропиленовом и особенно в бензольном сырье. При нормальных уровнях содержания серы в пропиленовом и бензольном сырье ее содержание в товарном кумоле находится в пределах технических условий (порядка 1 мг/т).

Успешная работа в широком интервале пропиленового сырья из различных источников демонстрирует гибкость процесса *Q-Max*. Для производства высококачественного товарного кумола можно использовать пропиленовое сырьё химического либо полимерного качества, а также качества, обеспечиваемого установкой *FCC*.

### ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТЬ ПРОЦЕССА

Установка *Q-Max* обладает высоким коэффициентом переработки сырья и суммарным выходом кумола не менее 99,7 %масс. в расчете на типичное пропиленовое и бензольное сырьё. Оставшиеся 0,3% или менее предстали тяжелыми ароматическими побочными продуктами.

В табл. 1.6.3 представлено типичное качество товарного кумола, производимого установкой *Q-Max*, перерабатывающей промышленно производимое высококачественное сырьё. Качество товарного кумола любой отдельно взятой установки *Q-Max* сильно зависит от примесей, присутствующих в сырье.

Таблица 1.6.3. Типичное качество товарного кумола

Показатель	Значение
Чистота кумола, %масс.	≥ 99,97
Бромовое число	≤ 10
Содержание серы, мг/т	≤ 0,1
Содержание примесей, мг/т:	
этилбензол	≤ 30
<i>n</i> -пропилбензол	≤ 250
бутилбензол	≤ 20
цимол	≤ 5
ДИПБ	≤ 10
Суммарное содержание ароматических соединений	≤ 20

Пропан, поступающий в установку вместе с пропиленом, не участвует в химических реакциях и отделяется в секции фракционирования в виде товарного пропана.

## ПРИМЕР ПРИМЕНЕНИЯ

В табл. 1.6.4 представлены итоговые данные по капитальным затратам и потреблению энергоносителей для новой установки *Q-Max*, производящей 200 000 т кумола в год из экстрагированного бензола и пропилена химического качества. Расчет стоимости изготовления установки *Q-Max* исходил из того, что установка сооружалась в США на северном побережье Мексиканского залива в 2002 г. В расчет включены технический проект, поставки и снабжение, стоимость установки оборудования и начальная загрузка катализатором QZ-2000.

Таблица 1.6.4. Капитальные и эксплуатационные затраты на установку *Q-Max*, производящую 200 000 т товарного кумола в год

Расход сырья:	
экстрагированный бензол (99,8 %масс.), т/г.	132 300
пропилен химического качества (95 %масс.), т/г.	74 240
Расход энергоносителей на 1 т произведенного кумола:	
электроэнергия, кВт	12,3
пар высокого давления, т	0,81
пар промежуточного давления, т	0,20
кредитный остаток пара низкого давления, т	-0,31
охлаждающая вода, м <sup>3</sup>	3,1
Расчетная стоимость сооружения, млн долл.	14,2

Потребление энергоносителей установкой *Q-Max* зависит от параметров проекта (то есть сырья, технических условий на товарный продукт и доступности энергоносителей). Установки *Q-Max* часто объединяют с фенольными заводами, что дает возможность оптимизировать энергопользование за счет генерации пара низкого давления в установке *Q-Max* для использования фенольным заводом.

## ОПЫТ ПРОМЫШЛЕННОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ

Первая установка *Q-Max* вошла в строй в 1996 г. С тех пор *UOP* лицензировала во всём мире девять установок *Q-Max* с суммарной производительностью 2,3 млн т кумола в год. Из них шесть установок пущены в эксплуатацию и еще три находятся на различных стадиях проектирования или сооружения. Производительность установок составляет от 35 000 до 700 000 т кумола в год. Некоторые из установок эксплуатируются свыше 5 лет без всякой регенерации катализатора.

## ЛИТЕРАТУРА

- Jeanneret, J. J., D. Greer, P. Ho, J. McGeehee, and H. Shakir: "The Q-Max Process: Setting the Pace for Cumene Production," *DeWitt Petrochemical Review*, Houston, March 1997.
- Schmidt, R. J., A. S. Zarchy, and G. A. Peterson: "New Developments in Cumene and Ethylbenzene Alkylation," AIChE Spring Meeting, New Orleans, March 2002.

# Глава 1.7

## ПРОЦЕСС ФТОРИСТОВОДОРОДНОГО АЛКИЛИРОВАНИЯ КОМПАНИИ *CONOCOPHILLIPS* С ПОНИЖЕНИЕМ ЛЕТУЧЕСТИ ПЛАВИКОВОЙ КИСЛОТЫ (*ReVAP*)

Марк Л. Грэвли  
*ConocoPhillips*  
*Fuels Technology*  
*Bartlesville, Oklahoma*

### ВВЕДЕНИЕ

В конце 1930-х гг. исследователи компании *Phillips Petroleum* открыли преимущества использования плавиковой кислоты для катализа синтеза высокооктановых топлив из широкого ряда малоценных углеводородов  $C_3$ ,  $C_4$  и  $C_5$ . Это открытие (равно как и данные, полученные при пробной эксплуатации опытной установки) привело к тому, что в 1942 г. на НПЗ компании *Phillips* в Боргере, штат Техас, началась промышленная эксплуатация процесса HF *Alkylation* (HF-алкилирования) в целях поставок авиационного бензина для военных нужд. С этого времени алкилат становится ценным высокооктановым компонентом смешения бензинов, о чём свидетельствует его важность для нефтеперерабатывающих предприятий всего мира. *ConocoPhillips* построила 11 установок HF-алкилирования на собственных НПЗ и выдала лицензии на строительство свыше 100 новых установок.

Сегодня мировые мощности по алкилированию превышают 1,81 млн барр./сут, причем около 57% из них составляют фтористоводородные процессы. Благодаря высокому октановому числу, полному сгоранию, а также низкому давлению паров и отсутствию серы, олефинов и ароматических соединений изобутановый алкилат является важным компонентом современных топлив. Внимание производителей, намеренных исключить МТБЭ из бензина, вновь обращается к алкилированию.

### ХИМИЯ ПРОЦЕССА

Алкилирование изобутана олефинами происходит с образованием разветвленных парафинов в присутствии фтористоводородной или серной кислот в качестве катализатора. Основные реакции можно описать следующим образом:

Пропилен + изобутан  $\rightarrow$  2,3-диметилпентан

Изобутилен + изобутан  $\rightarrow$  2,2,4-триметилпентан

Бутен-1 + изобутан  $\rightarrow$  2,2-диметилгексан

Бутен-2 + изобутан  $\rightarrow$  2,2,4- и 2,3,4-триметилпентан

Амилен + изобутан  $\rightarrow C_9H_{20}$  (различные изомеры)

Предпочтительными продуктами реакций являются триметилпентаны, поскольку они, как правило, обладают наивысшим октановым числом. Однако на практике процесс протекает не так просто. Реакции, в число которых входят изомеризация, перенос водорода, димеризация, полимеризация, бета-расщепление и диспропорционирование, ведут к образованию целого ряда побочных продуктов. Ситуация усугубляется тем, что в числе последних будет значительное количество триметилпентанов, причем избежать этого не позволяет даже использование пропилена или амиленов в качестве олефинового сырья. Образующееся в результате реакции полимеризации вещество называют *кислоторастворимым маслом* (KPM). На ход реакций также оказывают влияние дисперсия углеводородов в кислоте, температура, соотношение изобутан/олефины в зоне реакции и присутствие воды и KPM в циркулирующей кислоте. Так как воздействие HF на углеводородное сырьё довольно незначительно, результаты реакции можно улучшить диспергированием углеводородов в кислоте, то есть уменьшением размера капель углеводородов. В результате полученный продукт будет содержать больше желательных триметилпентанов и меньше — более легких или тяжелых соединений. Снижение температуры реакции и большой избыток изобутана (свыше стехиометрического) также способствуют образованию больших количеств триметилпентанов. На качество алкилата влияет чистота изобутана в возвратном потоке, поэтому следует избегать в нём скопления компонентов  $C_5$ . Вместе с олефиновым и изобутановым сырьем на установку алкилирования поступает небольшое количество воды, скапливающейся в кислотной фазе. Основным положительным моментом здесь является образование алкилата с более высокой концентрацией компонентов  $C_8$  и, следовательно, с более высоким октановым числом. Оптимальное для реакции содержание воды в HF составляет от 3 до 4 % масс. Однако следует учитывать, что водосодержание более 2%, как правило, ускоряет коррозию.

## ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА

В присутствии плавиковой кислоты изобутан реагирует с пропиленом, бутенами и/или амиленами с образованием высокооктанового алкилата, используемого в качестве компонента моторных топлив. Основным продуктом реакций выступают изопарафины  $C_8$ , с незначительным количеством изопарафинов  $C_7$  и  $C_9$ , а также более легких и тяжелых парафинов. Для лучшей работы установки уровень содержания примесей в сырье не должен превышать: серы — 20 мг/т; воды — 20 мг/т; бутадиена — 3000 мг/т;  $C_{6+}$  — 0,1% по жидкому объему; оксигенатов (МТБЭ, диметилэфир и т. д.) — 30 мг/т. Превышение указанных содержаний ведет к таким неблагоприятным последствиям, как чрезмерный расход кислоты, повышенный выход побочных продуктов и возможное снижение октанового числа товарного алкилата. Одним из способов обработки сырья с целью удаления бутадиена является гидроизомеризация: например, процесс *Hydrisom* компании *ConocoPhillips*. Гидроизомеризация снижает содержание бутадиена (и пентадиенов) до очень низкого уровня, а также изомеризует бутен-1 до *цис*- и *транс*-2-бутена. Бутены-2 в процессе HF-алкилирования дают алкилат с более высоким октановым числом.

Олефин и подпиточный изобутан, как правило, после смешения подвергаются осущению (рис. 1.7.1, 1.7.2). Полученная смесь олефина и подпиточного изобутана смешивается с возвратным изобутаном и подается в дифференциальный гравитационный реактор патентованной конструкции *Phillips*. Этот низкотемпературный реактор не имеет таких подвижных частей, как лопасти или мешалки, а также насосов для циркуляции кислоты. Подаваемая смесь диспергируется в подвижном слое жидкой кислоты за счет

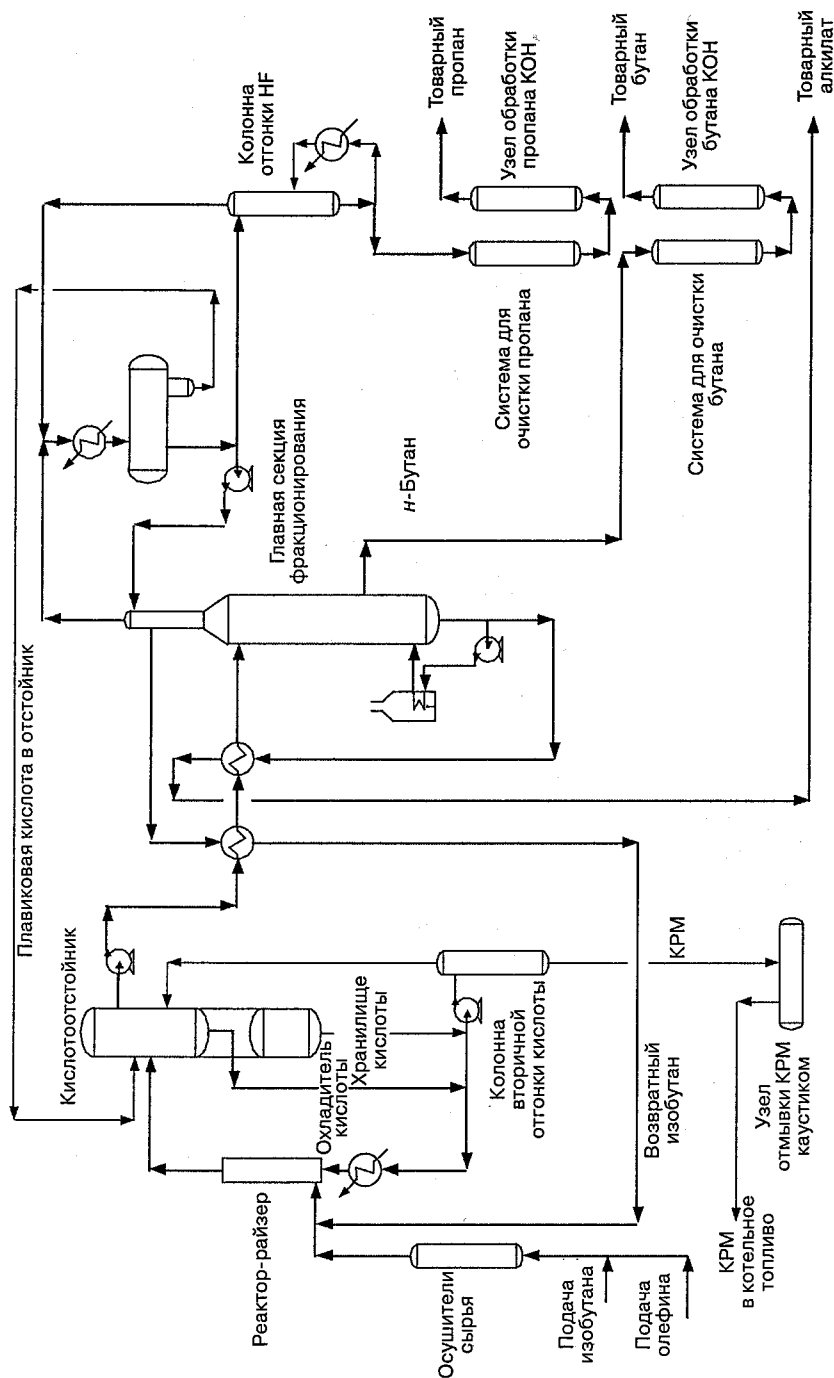


Рис. 1.7.1.1. Технологическая схема процесса HF-алкилирования компании SolvocoPhillips

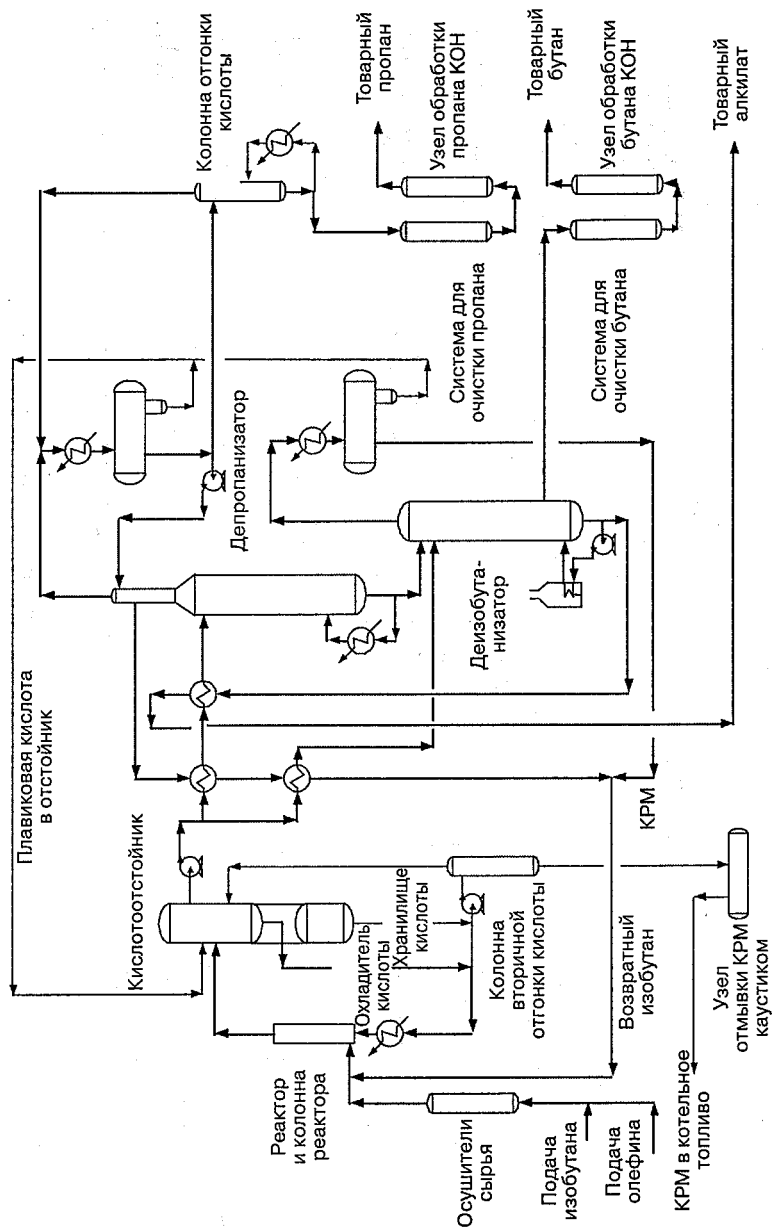


Рис. 1.7.2. Технологическая схема процесса HF-алкилирования компании SolosPhiilips — альтернативная схема фракционирования



разности плотностей углеводородов и кислоты. Полное превращение олефинов в алкилат происходит очень быстро.

Рабочие условия в реакторе достаточно умеренны. Температура составляет, как правило, от 80 до 110 °F (от 27 до 43 °C), то есть всего на 5–15 °F (2,5–8 °C) выше температуры воды охлаждения. Давление лишь немногим выше требуемого для поддержания углеводородов в жидкой фазе — обычно в интервале от 85 до 120 фунт/дюйм<sup>2</sup> (от 590 до 820 кПа). Проект каждой установки алкилирования тщательно изучается с целью максимального отвода тепла, сведения к минимуму изобутен-олефинового соотношения и производства алкилата с октановым числом, удовлетворяющим требованиям производителя. В типичном случае соотношение изобутан/олефины составляет от 8:1 до 13:1.

Углеводороды и катализатор из зоны реакции поднимаются вверх в зону отстоя (рис. 1.7.3). Здесь катализатор отделяется в виде нижней фазы и самотеком возвращается через холодильник кислоты в зону реакции, где цикл реакции возобновляется. Углеводородная фаза, содержащая пропан, избыточный изобутан, *n*-бутан, алкилат и небольшое количество HF, из зоны отстоя поступает в секцию фракционирования. Возвратный изобутан, имеющий большое значение для контроля механизмов реакций, возвращается из секции фракционирования в реактор в виде жидкости или газа. В последнем случае скрытая теплота испарения используется в рекуператорах.

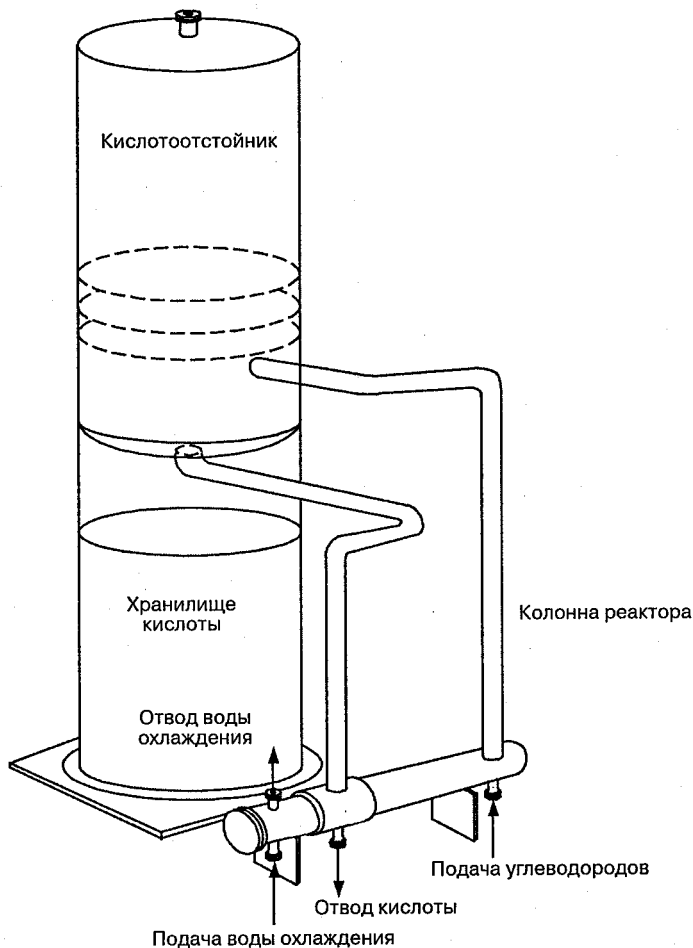
Пропан и HF отводятся как верхний продукт секции фракционирования. Кислотная фаза отделяется в сборнике наверху секции фракционирования, выполненного заодно с колонной отгонки HF, и возвращается в кислотоотстойник. Кислота, оставшаяся в пропане секции фракционирования, отгоняется в колонне, отделяется в сборнике и возвращается в кислотоотстойник. Пропан подогревается и пропускается через оксид алюминия, удаляющий фториды с образованием главным образом фторида алюминия и воды с остаточным содержанием HF. Затем пропан в целях удаления остатков HF пропускается через узел обработки КОН. Товарный пропан выводится с установки. Аналогичный комплект оборудования может применяться и для переработки *n*-бутана, если он производится в виде отдельного продукта. Товарный *n*-бутан можно подмешивать к бензину в целях регулировки упругости паров.

Алкилат выводится в виде нижнего продукта колонны фракционирования. Товарный алкилат пригоден для подмешивания к автобензинам, но для использования в авиационных бензинах может потребовать дополнительного фракционирования.

Для регенерации кислоты небольшой ее поток подается в колонну вторичной перегонки с целью удаления КРМ. Плавиковая кислота отгоняется из КРМ горячим изобутаном. Кислоторастворимые масла промываются каустиком с целью удаления свободной HF, после чего сжигаются в качестве топлива или смешиваются с котельным топливом. Из колонны вторичной перегонки кислоты также удаляется избыточная вода.

В состав вспомогательных систем установки алкилирования входят:

- 1) нейтрализатор сдувочных газов для удаления из них HF перед подачей в факельную систему НПЗ;
- 2) емкость безводной HF на период вывода установки из эксплуатации для обслуживания;
- 3) система нейтрализации кислых стоков;
- 4) помещение для чистки и хранения сменной защитной одежды персонала;
- 5) система очистки сточных вод для удаления из них более 99% фторидов.



**Рис. 1.7.3.** Система реактора и отстойника процесса HF-алкилирования компании *ConocoPhillips*

Аппаратура установки HF-алкилирования изготавливается главным образом из мягкой малоуглеродистой стали. Лишь колонна регенерации кислоты и смежная с ней трубопроводная система производятся из медно-никелевого сплава 400 (монель).

Процесс HF-алкилирования компании *ConocoPhillips* не требует насосов для перекачки плавиковой кислоты, не считая небольшого центробежного насоса для подачи HF в колонну вторичной отгонки. Выгрузка HF из транспортных контейнеров и загрузка из заводского хранилища осуществляются с применением сжатого азота или иного газа.

## ПЕРЕРАБОТКА И УДАЛЕНИЕ ОТХОДОВ

На рис. 1.7.4 показано расположение потоков различных отходов в пределах установки алкилирования. Нейтральные газы направляются непосредственно в факельную систему НПЗ. Газы, содержащие HF, направляются вначале в нейтрализатор кислоты, где в целях удаления HF отмываются водным раствором гидроксида натрия, а затем подаются

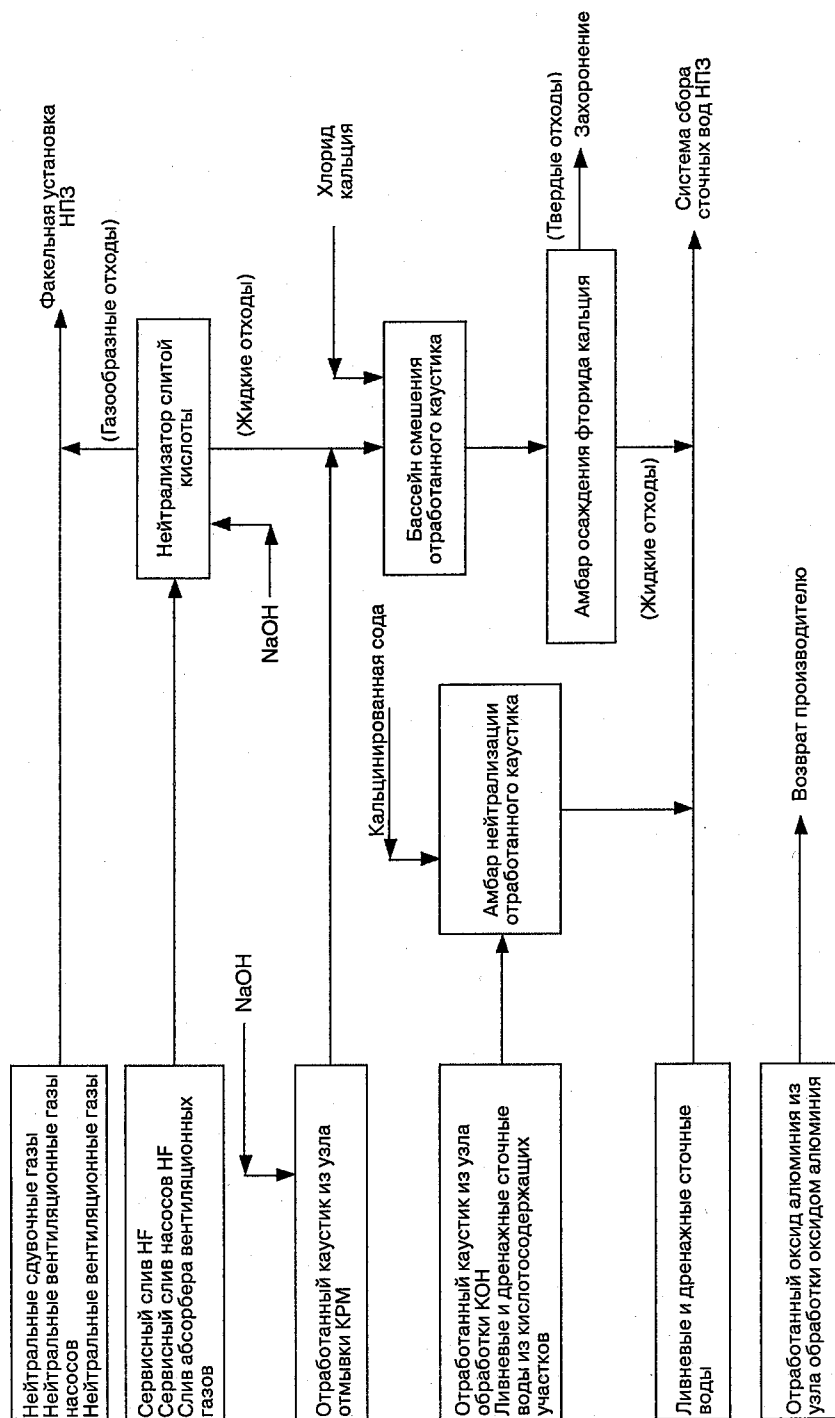


Рис. 1.7.4. Удаление отходов процесса HF-алкилирования компании Solovay/Philips

в факельную систему НПЗ. Отработанный раствор каустика из нейтрализатора кислоты и узла отмывки КРМ направляется в смеситель, где соединяется с хлоридом кальция. Затем эта смесь поступает в отстойник для осаждения фторида кальция. Жидкость подается в систему сбора сточных вод НПЗ, а твердая фаза периодически направляется на захоронение. Вода из системы осаждения хлорида кальция содержит незначительное количество хлорида натрия и кальция. Отработанный каустик из узлов обработки КОН и сточные воды кислотных участков установки поступают в нейтрализатор и затем в систему сбора сточных вод НПЗ. Туда же поступает вода из дренажных систем и канализации. Отработанный оксид алюминия, содержащий фторид алюминия, из систем очистки пропана и бутана может быть возвращен поставщику для восстановления.

## СНИЖЕНИЕ РИСКОВ И ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ

Для максимального снижения рисков в процессе HF-алкилирования необходимо свести к минимуму:

- 1) возможность утечек (уменьшением числа мест возможных утечек);
- 2) скорость утечек (то есть по возможности снизить давление в реакторе и отстойнике);
- 3) длительность утечек;
- 4) объем выбросов.

Одним из шагов по снижению рисков является исключение насосов, обеспечивающих циркуляцию HF в системе реактора. Отказ от вращающихся деталей оборудования позволил упразднить как само применение прокладок и уплотнений, так и необходимость их частого обслуживания. Отсутствие кислотного насоса исключило необходимость применения отсекающих клапанов в циркуляционной системе реактора и отстойника, а также позволило эксплуатировать кислотоотстойник при минимальном давлении, что сказалось на снижении интенсивности возможных утечек. Более 40 лет реактор соединялся с трубами возврата кислоты в холодильник и кислотоотстойник лишь сварными швами (отвечающими правилам устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением). Для стыковки труб фланцевые соединения не применялись, так что утечек или отказов каких-либо участков контура не существовало. Это было важно, поскольку контур содержит более 90% всей кислоты установки.

Дальнейшему снижению риска способствовали такие меры, как применение отсекающих клапанов с дистанционным управлением, быстрая транспортировка кислоты (перемещение в надежное хранилище менее чем за 10 мин), а также ее секционирование. На установках с несколькими охладителями кислоты нижняя часть отстойника разделена на отсеки. Это позволяет снизить выброс кислоты в случае крупных аварий. Отсеки разделяют объем кислоты в каждом охладителе и контуре реактора таким образом, что максимальный выброс кислоты при нарушении герметичности одного охладителя или секции реактора лишь незначительно превышает объем кислоты, содержащейся в отсеке. Быстрая транспортировка кислоты в безопасную емкость осуществляется самотеком; время перемещения при этом достигает 90 с. Такие меры снижают как длительность возможных утечек, так и их объем.

Для повышения безопасности также могут применяться системы водяного орошения. Они смывают распыленную в воздухе кислоту и способны частично изолировать выбросы углеводородов от источников воспламенения.

Попытка количественной оценки риска была выполнена на крупной (15 000 барр./сут) установке HF-алкилирования, расположенной в гипотетических сельских и городских

местностях с населением до 400 тыс. человек на площади в 36 кв. миль<sup>1</sup> вокруг НПЗ. Здесь следует заметить, что риск зависит от ряда конкретных условий и не может быть точно рассчитан просто для отдельно взятой местности. Однако даже в случаях крупней-ших исследованных районов индекс социального риска при текущей производительности не превышал 0,098, что значительно ниже предельного значения в 0,2 раза по стро-жайшим в мире датским стандартам. Для сравнения: угроза быть раздавленным(-ой) упавшим самолетом в 10 000 раз превышает уровень риска, считающегося по датским стандартам предельно допустимым. Вблизи всех установок HF-алкилирования в США не проживает столько населения, сколько в исследованном случае с индексом социаль-ного риска 0,098.

Процесс *ReVAP*<sup>2</sup> (процесс алкилирования с пониженной летучестью HF) весьма схож с процессом HF-алкилирования компании *UOP* (см. главу 1.4) за тем исключением, что к HF подмешивается добавка для снижения давления паров. Корпорация *Mobil Oil* и компания *Phillips Petroleum* совместно разработали технологию *ReVAP* в начале 1990-х гг. Основываясь на результатах лабораторных и опытно-промышленных испытаний, каждая из компаний ввела в 1997 г. технологию в промышленную эксплуатацию на одном из своих НПЗ.

Добавка представляет собой нелетучее, не имеющее запаха и нетоксичное вещество, полностью смешиваемое с кислотой, но обладающее весьма малым сродством к другим углеводородам, в том числе к КРМ. Эти уникальные физические свойства добавки суще-ственно снижают летучесть кислоты в условиях реакции. Кроме того, добавка совмести-ма с металлами, из которых изготовлены существующие установки HF-алкилирования.

Добавка снижает утечки тремя путями: 1) уменьшением распыления вследствие ис-парения; 2) значительным снижением давления паров и 3) разбавлением кислоты. Это пассивная система снижения утечек, всегда эффективная и не требующая вмеша-тельства оператора.

Остаточные количества добавки аккумулируются в тяжелых продуктах установки — КРМ и алкилатах. Кислоторастворимое масло выводится из кислоты в колонне вторич-ной отгонки кислоты обычным способом. Затем оно подается в простую и эффективную систему извлечения, где происходит разделение масла и добавки. Добавка возвращается в реактор, а КРМ подвергается промывке каустиком и перерабатывается обычным спо-собом. Добавка отделяется от алкилата, восстанавливается и возвращается в реактор. На рис. 1.7.5 показаны изменения, необходимые для перевода существующей установки HF-алкилирования на технологию *ReVAP*.

Технология *ReVAP* обладает дополнительным преимуществом, выражающимся в сни-жении расхода HF и каустика по сравнению с обычным процессом HF-алкилирования. *ReVAP* повышает эффективность разделения КРМ и HF, снижая тем самым потери кис-лоты, что, в свою очередь, снижает расход каустика.

## ВЫХОД И СВОЙСТВА ПРОДУКТА

В табл. 1.7.1 и 1.7.2 приводятся величины расхода сырья и материалов, а также свой-ства продуктов установок компании *ConocoPhillips* производительностью 6000 барр./сут, применяющих технологии HF-алкилирования и *ReVAP*, перерабатывающих типичные

<sup>1</sup> В данном случае речь идет о географической («немецкой») миле, равной 7420 м. — *При-меч. науч. ред.*

<sup>2</sup> От англ. *Reduced-Volatility Alkylation Process*. — *Примеч. отв. ред.*

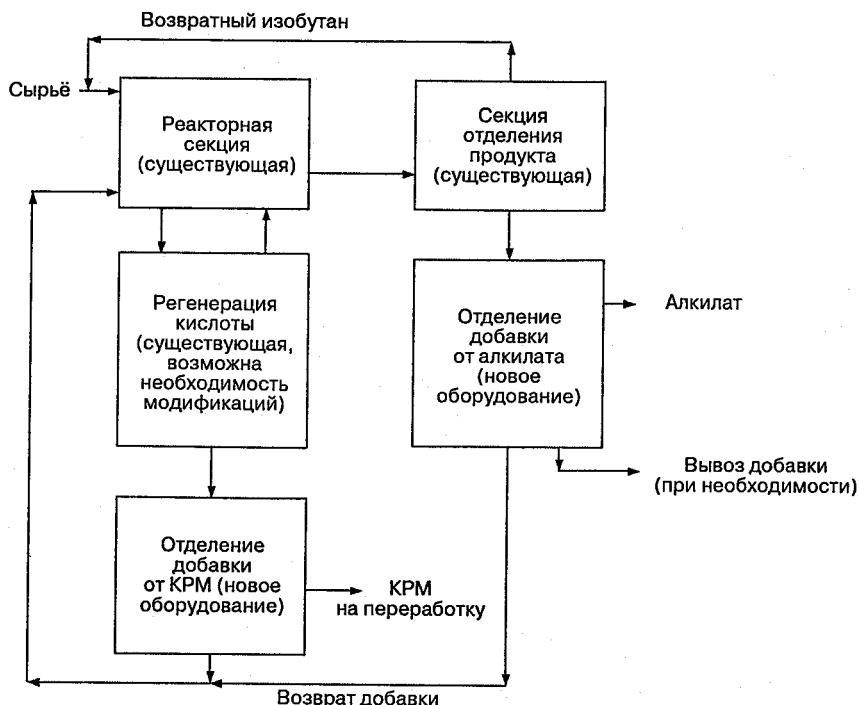


Рис. 1.7.5. Изменения, необходимые для внедрения технологии *ReVAP* в существующую установку HF-алкилирования

бутены, производимые установкой *FCC*, и добавочный изобутан. Затем на основании этих свойств рассчитываются экономические показатели.

## ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ

Расчетные капиталовложения в установку, производящую 6000 барр/сут алкилата по технологии *ReVAP* при материальном балансе, приведенном в табл. 1.7.1, и использующую технологическую схему на рис. 1.7.1, включая дополнительные системы, указанные в подразделе «Описание процесса HF-алкилирования компании *ConocoPhillips*», составляют 24,8 млн долл. Стоимость рассчитана для США, северное побережье Мексиканского залива, II кв. 2002 г. В нее включены стоимость начальной заправки катализатором, пошлины, надбавки и непредвиденные расходы.

Таблица 1.7.1. Материальный баланс, барр./сут

Компонент	Олефиновое сырьё	Подпиточный изобутан	Товарный пропан	Товарный бутан	Товарный алкилат	КРМ
Пропилен	153	0	0	0	0	0
Пропан	115	7	146	0	0	0
Изобутан	2380	1446	2	38	0	0
n-Бутан	702	37	0	571	168	0

Таблица 1.7.1 (окончание)

Компонент	Олефиновое сырьё	Подпиточный изобутан	Товарный пропан	Товарный бутан	Товарный алкилат	КРМ
Бутены	3068	0	0	0	0	0
1,3-Бутадиен	20	0	0	0	0	0
Пентены	56	0	0	0	0	0
Пентаны	2	0	0	26	42	0
Алкилат	0	0	0	0	5790	0
КРМ	0	0	0	0	0	8
Всего	6496	1490	148	635	6000	8

Таблица 1.7.2. Свойства продукта

Показатель	Значение
Удельный вес при 15 °С	0,70
$RVP$ , фунт/дюйм <sup>2</sup> (кгс/см <sup>2</sup> )	5,0 (0,352)
ОЧи	95,6
ОЧм	94,1
Содержание олефинов	0
Содержание серы, мг/т	< 5
Фракционный состав по <i>ASTM D-86</i> , °F (°C):	
НК	104 (40)
10%	176 (80)
50%	212 (100)
90%	257 (125)
КК	383 (195)

Расчетное потребление энергоносителей (см. технологическую схему на рис. 1.7.1) на 1000 барр. алкилата с учетом технологии *ReVAP*

Электроэнергия (эксплуатация), кВт	77,4
Охлаждающая вода, млн <i>BTU</i> (млн ккал)	15,1 (3,8)
Пар низкого давления (50 фунт/дюйм <sup>2</sup> = 3,515 кгс/см <sup>2</sup> ), млн <i>BTU</i> (млн ккал)	0,6 (0,15)
Пар промежуточного давления (170 фунт/дюйм <sup>2</sup> = 11,95 кгс/см <sup>2</sup> ), млн <i>BTU</i> (млн ккал)	1,4 (0,35)
Топливный газ (абсорбированный), млн <i>BTU</i> (млн ккал)	10,0 (2,52)

Примечание: *BTU* — британская тепловая единица; 1 *BTU* = 0,252 ккал.

Расчетное потребление химреагентов на 1000 барр. алкилата, фунтов (кг)

Безводная $\text{HF}$	70–100 (31,7–45,3)
$\text{NaOH}$	47 (21,3)
$\text{KOH}$	9,3 (4,2)
$\text{CaCl}_2$	79 (35,8)
Оксид алюминия	11 (4,9)
Добавка <i>ReVAP</i> (если используется)	4 (1,8)

Примечание: 1 фунт (англ. *lb*) = 0,454 кг.

**Трудовые затраты на эксплуатацию и обслуживание**

Трудовые затраты на эксплуатацию	2 чел. в смену
Лабораторные трудовые затраты	1 чел. в день (8 ч)
Затраты на обслуживание (материалы + труд)	3% от капиталовложений в год

**ЛИТЕРАТУРА**

- Hutson, Jr., Thomas, and Richard S. Logan: "Estimate Alky Yield and Quality," *Hydrocarbon Processing*, September 1975, pp. 107–110.
- Lew, Lawrence E., Martyn E. Pfile, and Larry W. Shoemaker: "Meet the Greater Demand for High Octane Blending Agents with HF Alkylation," *Fuel Reformulation*, March/April 1994.
- Randolph, Bruce B., and Keith W. Hovis: ReVAP: "Reduced Volatility Alkylation for Production of High Value Alkylate Blendstock: Year 4," NPRA Annual Meeting, Mar. 17–19, 2002, San Antonio, Tex., Paper AM-02-20.



## **Часть II**

# **ОСНОВНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРОИЗВОДСТВА АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**



# Глава 2.1

## ПРОИЗВОДСТВЕННЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПОЛУЧЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Джеймс А. Джонсон  
UOP LLC  
Des Plaines, Illinois

### ВВЕДЕНИЕ

Комплекс по производству ароматических соединений (углеводородов) — это совокупность технологических установок, которые используются для преобразования нефтяных бензиновых фракций и пиробензина в основные промежуточные продукты нефтехимии: бензол, толуол и ксилол (БТК). Бензол — это универсальный нефтехимический строительный блок, применяемый для получения более 250 различных продуктов. Наиболее важными производными бензола являются этилбензол, кумол и циклогексан (рис. 2.1.1). Ксилолы, известные также под названием *суммарные ксилолы*, содержат четыре различных ароматических изомера  $C_8$ : пара-, орто-, метаксилол и этилбензол. Небольшие количества суммарных ксилолов применяются в качестве растворителей, но большая их часть подвергается в комплексе дальнейшей переработке для выделения одного или более отдельных изомеров. Важнейшим ароматическим изомером  $C_8$  является *n*-ксилол, используемый почти исключительно для производства полиэфирных волокон, смол и пленок (рис. 2.1.2). В последние годы рост производства полиэфирных волокон как синтетических заменителей хлопка составил от 5 до 6% в год. Рост производства смол, в связи с появлением полиэтиленовых (полиэтилентерефталатных) контейнеров, составляет от 10 до 15% в год. Заметим, что важным побочным продуктом производства

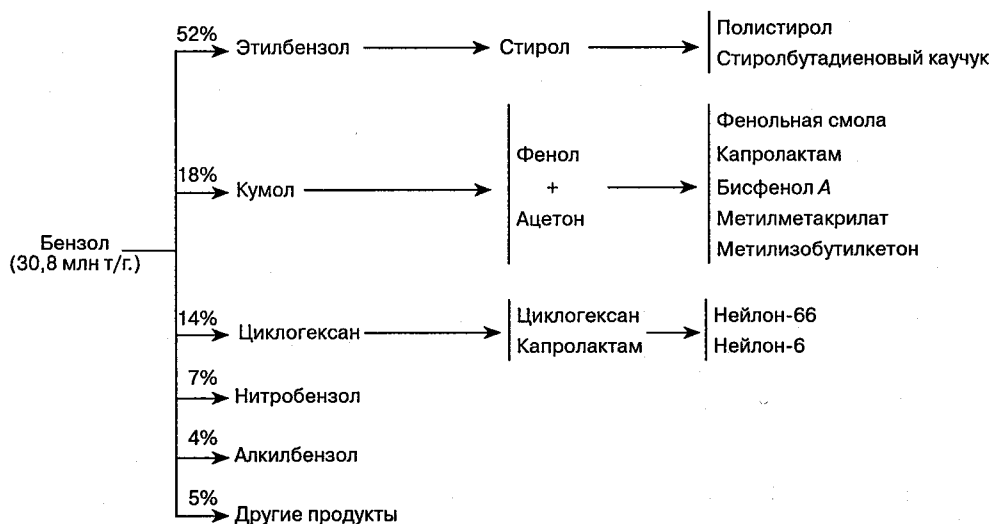


Рис. 2.1.1. Мировое потребление бензола в 2001 г.

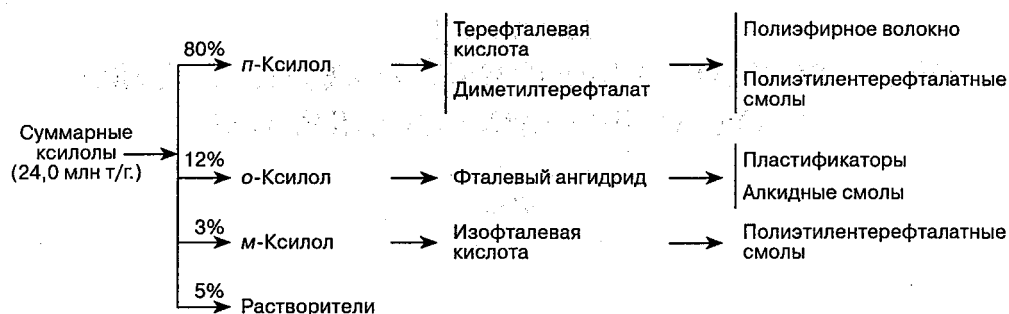


Рис. 2.1.2. Мировое потребление ксилолов в 1999 г.

*n*-ксилола, в зависимости от применяемой технологии, может являться бензол. Небольшое количество толуола используется для получения растворителей и производных соединений, но его большая часть идет на производство бензола и ксилолов. Толуол становится всё более важным при получении ксилолов путем диспропорционирования и трансалкилирования ароматическими углеводородами  $C_9$ .

## СОСТАВ КОМПЛЕКСОВ

Комплексы по производству ароматических углеводородов могут быть укомплектованы установками различного назначения. Простейший комплекс производит лишь бензол, толуол и суммарные ксилолы (рис. 2.1.3) и состоит из следующих основных технологических установок:

- гидроочистки бензиновых фракций (ГБФ) для удаления серо- и азотсодержащих примесей;
- каталитического риформинга для производства ароматических углеводородов из бензиновых фракций;
- экстракционных установок для экстракции БТК.

Большинство новых комплексов рассчитаны на максимальный выход бензола и *n*-ксилола, а иногда — *o*-ксилола. На рис. 2.1.4 показана конфигурация современного

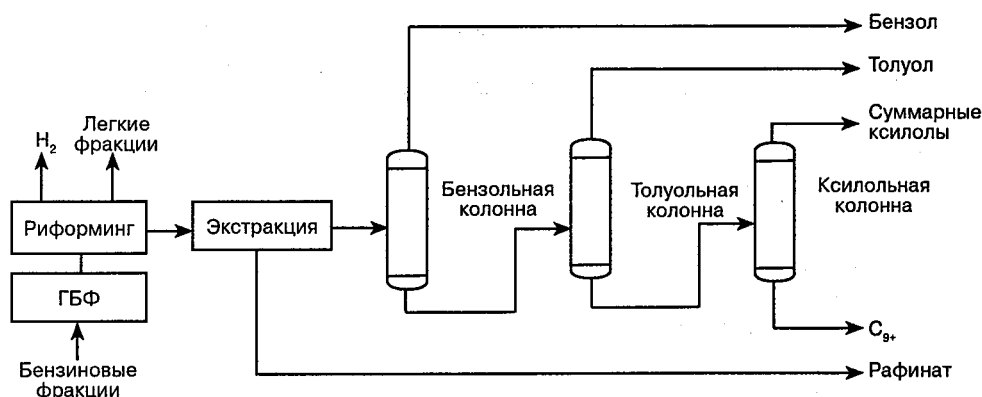
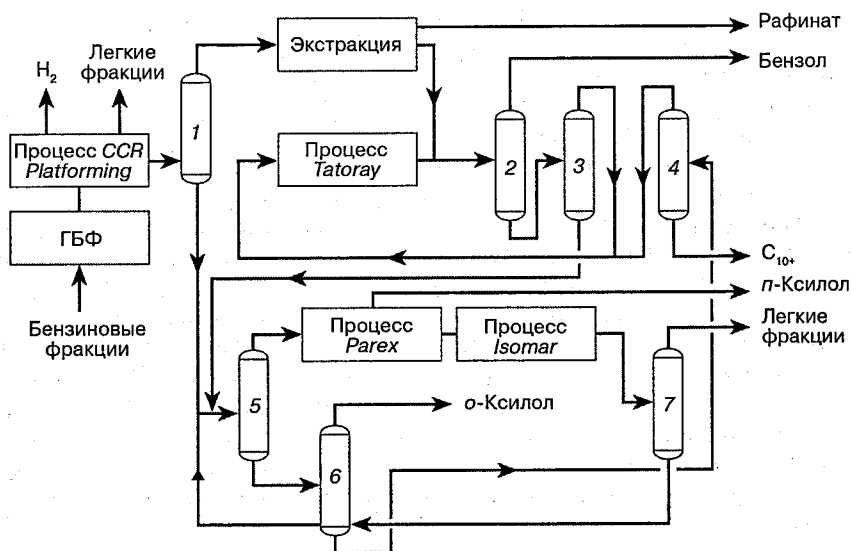


Рис. 2.1.3. Простой комплекс для производства ароматических углеводородов



**Рис. 2.1.4.** Интегрированный комплекс UOP для производства ароматических углеводородов: 1 — колонна разделения продуктов риформинга; 2 — бензольная колонна; 3 — толуольная колонна; 4 — колонна ароматических углеводородов  $C_9$ ; 5 — колонна разделения ксилолов; 6 — ортоксилольная колонна; 7 — колонна дегептанизатора

интегрированного комплекса компании UOP по производству ароматических углеводородов. Этот комплекс рассчитан на максимальный выход бензола и *n*-ксилола и включает следующие технологические процессы UOP:

- *CCR Platforming* для производства ароматических углеводородов из бензиновых фракций с высокой эффективностью;
- *Sulfolane, Carom* — экстракционная дистилляция для получения бензола и толуола;
- *Parex* для получения *n*-ксилола путем непрерывного адсорбционного разделения;
- *Isomar* для изомеризации ксилолов и преобразования этилбензола;
- *Tatoray* для преобразования толуола и тяжелых ароматических углеводородов в ксилолы и бензол.

Для получения дополнительных количеств ксилолов и бензола путем диспропорционирования толуола и трансалкилирования толуола с ароматическими углеводородами  $C_9$  применяется процесс *Tatoray*. Интегрирование в комплекс установки *Tatoray* может более чем удвоить выход *n*-ксилола из данного количества бензиновых фракций. Поэтому процесс *Tatoray* применяют, когда главным продуктом является *n*-ксилол. Если требуется больший выход бензола, этого можно достичь путем регулирования интервала кипения сырья так, чтобы включить в него большее количество предшественников бензола и толуола. В подобных случаях для максимизации производства бензола можно применять такие технологии, как *PX-Plus* или даже термическое гидродеалкилирование (ТГДА). Себестоимость производства для ТГДА выше, так что его применяют лишь в ситуациях недостаточной обеспеченности бензолом. Подробные описания каждого из этих процессов приводятся в главах 2.3 и 2.7.

Около половины существующих комплексов *UOP* по производству ароматических углеводородов рассчитаны на получение как пара-, так ортоксилола. На рис. 2.1.4 показана *o*-ксилольная колонна для получения *o*-ксилола путем фракционирования. Если производство *o*-ксилола не требуется, *o*-ксилольная колонна исключается из состава комплекса и все ароматические изомеры  $C_8$  проходят через установку *Isomar*, пока не будут выделены в виде *n*-ксилола. В комплексах, производящих *o*-ксилол, соотношение между товарными орто- и параксилолом составляет обычно от 0,2 до 0,6.

Рынок *m*-ксилола в настоящее время невелик, но он быстро растет. *m*-Ксилол преобразуется в изофталевую кислоту и, наряду с терефталевой кислотой, производимой из *n*-ксилола, применяется для получения смесей полиэтилентерефталатных смол для твердофазной полимеризации. Спрос на смеси полиэтилентерефталатных смол за последнее десятилетие существенно вырос, так как появились новые области их применения в упаковке пищевых продуктов и бутилировании напитков. В 1995 г. *UOP* лицензировала первую установку *MX Sorbex* для производства *m*-ксилола путем непрерывного адсорбционного разделения. Процесс *MX Sorbex*, будучи во многом схож с процессом *Parex*, избирательно выделяет из суммарных ксилолов мета-, а не параизомер. Установку *MX Sorbex* можно эксплуатировать саму по себе или же интегрировать в состав комплекса по производству ароматических углеводородов, производящего также пара- и ортоксилол.

Комплекс по производству ароматических углеводородов можно сконфигурировать различными способами в зависимости от имеющегося сырья, требуемых продуктов и суммы капиталовложений. Спектр возможных конфигураций комплекса иллюстрирует рис. 2.1.5. Наборы прямоугольников на рисунке представляют различные конфигурации комплекса, перерабатывающие одну и ту же смесь бензиновых фракций прямой перегонки и гидрокрекинга. Варианты конфигурации учитывают, включена ли в состав комплекса установка *Tatoray* или же ТГДА, осуществляется ли возврат ароматических углеводородов  $C_9$  для преобразования в бензол или ксилолы, а также то, какой тип катализатора *Isomar* используется. Управлять ксилол-бензольным соотношением можно и с помощью удаления предварительным фракционированием бензола или ароматических предшественников  $C_{9+}$  (см. раздел этой главы, в котором рассматривается сырьё).

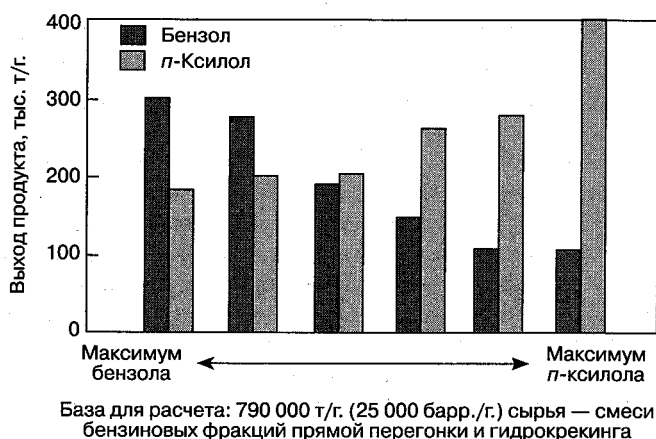


Рис. 2.1.5. Гибкость номенклатуры продуктов комплекса

Ввиду такой гибкости в конфигурации комплекса по производству ароматических углеводородов, номенклатуру продуктов можно изменять так, чтобы соответствовать требованиям последующих процессов их переработки. Соответствующим выбором конфигурации ксилол-бензольное соотношение товарных продуктов комплекса можно изменять в интервале примерно от 0,6 до 3,8.

## ОПИСАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

Основными продуктами комплекса по производству ароматических углеводородов (см. рис. 2.1.4) являются бензол, а также пара- и ортоксилол. При необходимости в качестве продуктов выступают толуольная фракция и ароматические углеводороды  $C_9$ ; кроме того, часть продукта риформинга может использоваться как высокооктановый компонент смешения бензинов. Вначале бензиновая фракция подвергается гидроочистке для удаления соединений серы и азота, а затем подается в установку *CCR Platforming*, где парафины и нафтены преобразуются в ароматические углеводороды. Это единственная установка в составе комплекса, создающая ароматические кольца. Остальные установки комплекса разделяют различные ароматические компоненты на отдельные продукты и преобразуют нежелательные ароматические углеводороды в дополнительные продукты высокой ценности. Для максимизации выхода ароматических углеводородов установка *CCR Platforming* рассчитана на работу в строгих условиях, с достижением октанового числа продукта от 104 до 106. Это гарантирует почти полное отсутствие неароматических примесей во фракции  $C_{8+}$  продукта риформинга, тем самым исключая необходимость экстракции ароматических углеводородов  $C_8$  и  $C_9$ . Для отгонки легких фракций продукт риформинга установки *CCR Platforming* подается в колонну дебутанизации, имеющуюся в составе установки *Platforming*.

Затем продукт установки *CCR Platforming* подается в колонну разделения платформата. Фракция  $C_{7+}$  с верха колонны направляется в установку *Sulfolane* комплекса для экстракции бензола и толуола. Фракция  $C_{8+}$  с низа колонны разделения платформата обрабатывается глиной и подается непосредственно в секцию извлечения ксилола.

Установка *Sulfolane* извлекает ароматическое содержимое из верхнего продукта колонны разделения платформата и отводит парафинистый рафинат. Для удаления остаточных олефинов ароматический экстракт обрабатывается глиной. Затем в секции бензол-толуольного фракционирования комплекса отдельно выделяются бензол и толуол высокой чистоты. Компонент  $C_{8+}$  с низа толуольной колонны подается в секцию извлечения ксилола. Рафинат установки можно далее перерабатывать в парафинистые растворители, подмешивать в бензин, использовать как сырьё для этиленовой установки или преобразовать в дополнительный бензол на установке *RZ-100 Platforming*.

Толуол обычно смешивают с ароматическими компонентами  $C_9$  и  $C_{10}$  ( $A_{9+}$ ) с верха колонны  $A_9$  и подают в установку *Tatoray* для получения дополнительных количеств ксилолов и бензола. Погон установки *Tatoray* направляется в колонну отгонки в составе этой установки для удаления легких фракций. После обработки глиной его подают в секцию фракционирования бензола и толуола, где извлекается бензол и фракционируются ксилолы, которые направляются в секцию извлечения ксилолов. Верхний продукт отгонной колонны установки *Tatoray* или ТГДА разделяется на газ и жидкость. Газ подается в систему топливного газа, а жидкость обычно возвращают в дебутанизатор *CCR Platforming* для извлечения остаточного бензола.

Вместо загрузки толуола в установку *Tatoray* его можно подавать в такой параизбирательный каталитический процесс, как *PX-Plux*, где *n*-ксилольная составляющая

суммарных ксилолов обогащается более чем до 85% и одновременно производится бензол, пригодный для производства циклогексана. Затем концентрированный *n*-ксилол можно легко извлечь на одноступенчатой установке кристаллизации. В таких случаях ароматические углеводороды  $C_{9+}$  можно подавать в установку *Toray TAC9* и преобразовывать преимущественно в суммарные ксилолы.

Фракция  $C_{8+}$  с низа колонны разделения платформата обрабатывается глиной и направляется в колонну разделения ксилолов. В этом случае колонна рассчитана на вторичную перегонку суммарных ксилолов для установки *Parex* до очень низких уровней содержания  $A_3$ . Компонент  $A_3$  скапливается в контуре циркуляции десорбента в установке *Parex*, и эффективнее удалять его раньше, в колонне разделения ксилолов. Верхний продукт колонны разделения ксилолов загружается непосредственно в установку *Parex*. Нижний продукт направляется в колонну  $A_9$ , где осуществляется вторичная отгонка одноименной фракции, которая затем возвращается в установку *Tatoray* или ТГДА. При отсутствии составе комплекса этих установок компонент  $A_{9+}$  обычно подмешивают в бензин или подают в систему топливного газа.

Если комплекс должен производить *o*-ксилол, функцией колонны разделения ксилолов является разделение мета- и ортоксилолов с получением расчетного количества последнего в качестве нижнего продукта. Этот нижний продукт подается затем в *o*-ксилольную колонну, где в качестве верхнего продукта извлекается *o*-ксилол высокой чистоты. Нижний продукт этой колонны подается в колонну  $A_7$ .

Верхний продукт колонны разделения ксилолов подается непосредственно в установку *Parex*, где путем адсорбционного разделения с чистотой 97 %масс. за прогон извлекается *n*-ксилол 99,9%-ной чистоты. Остаточный толуол извлекается из сырья установки *Parex* вместе с *n*-ксилолом, фракционируется в выходной колонне в составе установки *Parex* и возвращается в установку *Tatoray* или ТГДА. Рафинат установки *Parex* почти полностью лишен *n*-ксилола — содержание последнего составляет в нём менее 1 %масс. Рафинат подается в установку *Isomar*, где путем восстановления равновесного распределения изомеров ксилола производится дополнительный *n*-ксилол. Этилбензол в рафинате *Parex*, в зависимости от типа применяемого катализатора *Isomar*, преобразуется в дополнительные количества ксилолов либо деалкилируется до бензола. Погон установки *Isomar* подается в колонну дегептаннизации. Нижний продукт дегептаннизатора обрабатывается глиной и возвращается в колонну разделения ксилолов. В этом случае все ароматические углеводороды  $C_8$  непрерывно циркулируют в секции извлечения ксилолов до тех пор, пока не будут выведены из комплекса в виде бензола либо пара- или ортоксилола. Верхний продукт дегептаннизатора разделяется на газ и жидкость. Газ направляется в систему топливного газа, а жидкость обычно возвращают в дебутанизатор установки *CCR Platforming* для извлечения остаточного бензола.

Конструкция комплекса по производству ароматических углеводородов открывает множество путей снижения потребления энергоносителей посредством тепловой интеграции. Поскольку главным потребителем энергии в комплексе являются процессы дистилляции, особенно эффективным является перекрестный подогрев. Этот метод предусматривает повышение рабочего давления в одной дистилляционной колонне до такой величины, пока конденсирующийся дистиллят не станет настолько горячим, чтобы служить источником тепла для ребойлера другой колонны. В большинстве комплексов пар, отводимый с верха колонны разделения ксилолов, используется для подогрева колонн извлечения десорбента в установке *Parex*. Нижний продукт колонны разделения ксилолов часто используется в подогревающем поясе дегептаннизатора установки *Isomar*.



или отгонной колонны установки *Tatoray*. При необходимости для выработки пара можно использовать конвективную секцию большинства подогревателей прямого нагрева.

## СЫРЬЁ

В качестве сырья для комплекса по производству ароматических углеводородов можно использовать:

- бензиновые фракции прямой перегонки;
- бензиновые фракции, полученные путем гидрокрекинга;
- суммарные ксилолы;
- пиробензин;
- светлые продукты коксования;
- газовый конденсат;
- сжиженный нефтяной газ (СНГ).

Наиболее распространенным сырьем для производства ароматических углеводородов являются, несомненно, нефтяные бензиновые фракции. Бензиновые фракции, полученные риформингом, или платформат, составляют 70% мирового сырья для производства БТК. Следующим по величине источником, составляющим 23% сырья, является побочный пиробензин этиленовых заводов. Оставшиеся 7% занимает жидкий продукт коксования углей. Пиробензин и жидкие угольные продукты являются важными источниками бензола. Их применяют как чисто для производства бензола, так и в соединениях с платформатом в качестве сырья для интегрированного комплекса по производству ароматических углеводородов. Активно реализуются и суммарные ксилолы, которые можно использовать для питания автономных связок установок *Parex-Isomar* либо в качестве дополнительного сырья для интегрированного комплекса.

Газовый конденсат представляет собой значительный источник потенциального сырья для производства ароматических углеводородов. Хотя в настоящее время большая часть конденсата используется как сырьё для установок производства этилена, вероятно, роль конденсата в производстве ароматических углеводородов будет постоянно расти.

Многие регионы мира располагают избытком дешевого СНГ, который можно преобразовать в ароматические углеводороды посредством нового процесса *Cyclar* компаний *UOP* и *BP*. В 1999 г. в Саудовской Аравии начал работать первый комплекс по производству ароматических углеводородов, основанный на процессе *Cyclar*. Установка *Cyclar* интегрирована в комплекс, производящий пара- и ортоксилол, а также бензол.

Состав пиробензина изменяется в широких пределах в зависимости от типа сырья, подвергаемого пиролизу на этиленовом заводе. Легкое сырьё, такое как сжиженный природный газ, дает пиробензин, богатый бензолом, но почти не содержащий ароматические углеводороды  $C_8$ . Значительные количества ароматических углеводородов  $C_8$  содержатся только в пиробензине, получаемом при пиролизе бензиновых фракций и более тяжелого сырья. Все пиробензины содержат значительные количества серы, азота и диенов, которые до переработки на комплексе должны быть удалены путем двухступенчатой гидроочистки.

Так как платформат значительно богаче ксилолами, чем пиробензин, большую часть сырья для производства *n*-ксилола получают риформингом нефтяных бензиновых фракций. Бензиновые фракции прямой перегонки представляют собой сырьё, добываемое прямо из сырой нефти путем простой перегонки. Бензиновые фракции гидрокрекинга, получаемые на НПЗ крекингом тяжелого сырья в присутствии водорода, богаты на-

фтенами и являют собой отличное сырьё для риформинга, но труднодоступны на рынках. Бензиновые фракции прямой перегонки широко доступны, но их состав зависит от источника сырой нефти. Перед подачей в комплекс по производству ароматических углеводородов их необходимо подвергать тщательной гидроочистке, но эта предварительная обработка не так трудна, как та, что требуется для пиробензина. Установки *CCR Platforming*, производящие БТК, работают при высоком октановом числе, обычно от 104 до 106 (ОЧи), чтобы максимизировать выход ароматических углеводородов и исключить неароматические примеси из фракции  $C_{8+}$  риформата.

Бензиновые фракции характеризуются кривой дистилляции. *Погон* бензиновых фракций описывает, какие компоненты входят в состав фракций, и определяется НК и КК кривой дистилляции. Типичный погон БТК имеет НК = 165 °F (75 °C) и КК = 300 °F (150 °C). Однако многие комплексы по производству ароматических углеводородов приспособливают погон бензиновых фракций под потребности конкретных процессов переработки.

НК от 165 до 175 °F (от 75 до 80 °C) дает максимальный выход бензола, так как в погон включаются все предшественники, образующие бензол в установке риформинга. Предварительное фракционирование бензиновых фракций до НК от 210 до 220 °F (от 100 до 105 °C) дает минимальный выход бензола, поскольку из фракции исключаются предшественники последнего.

Если в комплекс интегрирована установка *UOP Tatoray*, ароматические углеводороды  $C_9$  становятся ценным источником дополнительного количества ксилолов. Тяжелые бензиновые фракции с КК от 330 до 340 °F (от 165 до 170 °C) содержат максимальное количество ароматических предшественников  $C_9$  в сырье для установки риформинга и дают значительно более высокий выход ксилолов или *n*-ксилола из комплекса. Без установки *UOP Tatoray* ароматические углеводороды  $C_9$  являются малоценным побочным продуктом комплекса, который приходится подмешивать в бензин или котельное топливо. В этом случае оптимальной является КК от 300 до 310 °F (от 150 до 155 °C), так как при этом минимизируется количество ароматических предшественников  $C_9$  в сырье для установки риформинга. Если в качестве сырья для комплекса по производству ароматических углеводородов приобретаются суммарные ксилолы, до переработки в связке *Parax-Isomar* они должны быть подвергнуты отгонке, обработке глиной и повторной отгонке.

## ПРИМЕР ТИПИЧНОГО КОМПЛЕКСА

В табл. 2.1.1, наряду со свойствами сырья, показан общий материальный баланс типичного комплекса по производству ароматических углеводородов. Сырьё представляет собой обычные бензиновые фракции прямой перегонки легкой аравийской нефти. Конфигурация комплекса для данного случая та же, что и на рис. 2.1.4, если не считать того, что в целях максимального производства *n*-ксилола из состава комплекса исключена *o*-ксилольная колонна. Для исключения всех ароматических предшественников  $C_9$  из сырья для установки *Platforming* КК сырья составляет 330 °F (165 °C).

В табл. 2.1.2 приведены итоговые данные по капиталовложениям и потреблению энергоносителей для данного комплекса. Расчет стоимости монтажа исходил из предположения, что комплекс сооружался в 1995 г. в США на побережье Мексиканского залива. Расчет ограничивался оборудованием в границах каждой технологической установки и включал в себя проектирование, снабжение и поставки, монтаж оборудования на месте, а также стоимость начальной заправки катализатора и химреагентов. В состав

Таблица 2.1.1. Общий материальный баланс типичного комплекса

Показатель	Значение
<i>Свойства сырья (бензиновые фракции прямой перегонки)</i>	
Удельный вес	0,7347
НК, °F (°C)	181 (83)
КК, °F (°C)	331 (166)
Содержание парафинов, наftenов, ароматических углеводородов, %об.	66/23/11
<i>Общий материальный баланс, тыс. т/г.</i>	
Сырьё (бензиновые фракции)	940
Продукты:	
бензол	164
<i>n</i> -ксилол	400
ароматические углеводороды C <sub>10+</sub>	50
рафинат установки <i>Sulfolane</i>	140
газ, обогащенный водородом	82
СНГ	68
светлые фракции	36

материального баланса включены производимые комплексом побочные светлые фракции. Энергетическая ценность этих легких фракций не учтена в общей потребности комплекса в топливе.

Таблица 2.1.2. Капиталовложения и потребление энергоносителей

Показатель	Значение
Расчетная стоимость сооружения, млн долл.	235
Потребление энергоносителей:	
электроэнергия, кВт	12 000
пар высокого давления, тыс. фунт/ч (т/ч)	139 (63)
пар промежуточного давления, тыс. фунт/ч (т/ч)	167 (76)
охлаждающая вода, галлон/мин (м³/ч)	7180 (1630)
топливо, млн ккал/ч (млн БТЕ/ч)	207 (821)

## ОПЫТ ПРОМЫШЛЕННОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ

UOP является мировым лидером по лицензированию технологий производства ароматических углеводородов. К 2002 г. компания лицензировала около 600 отдельных технологических установок для производства ароматических углеводородов, в том числе 168 установок *CCR Platforming*, 215 установок экстракции (*Udex*, *Sulfolane*, *Tetra* и *Carom*), 78 установок *Parex*, шесть — *MX Sorbex*, 52 — *Isomar*, 41 — *Tatoray*, 38 — ТГДА и одну — *Cyclar*. UOP спроектировала свыше 60 интегрированных комплексов по производству ароматических углеводородов, которые производят как бензол, так и *n*-ксилол. Производительность этих комплексов по *n*-ксилолу составляет от 46 до 2646 млн фунт/г. (от 21 до 1200 тыс. т/г. ).

## ЛИТЕРАТУРА

- Jeanneret, J. J.: "Developments in *p*-Xylene Technology," *DeWitt Petrochemical Review*, Houston, March 1993.
- Jeanneret, J. J.: "*para*-Xylene Production in the 1990s," UOP Technology Conferences, various locations, May 1995.
- Jeanneret, J. J., C. D. Low, and V. Zukauskas: "New Strategies Maximize *para*-Xylene Production," *Hydrocarbon Processing*, June 1994.

## Глава 2.2

# ПРОЦЕСС *SULFOLANE* КОМПАНИИ *UOP*

Томас Дж. Студт и Антуан Негиз  
*Marketing Services*  
*UOP LLC*  
*Des Plaines, Illinois*

### ВВЕДЕНИЕ

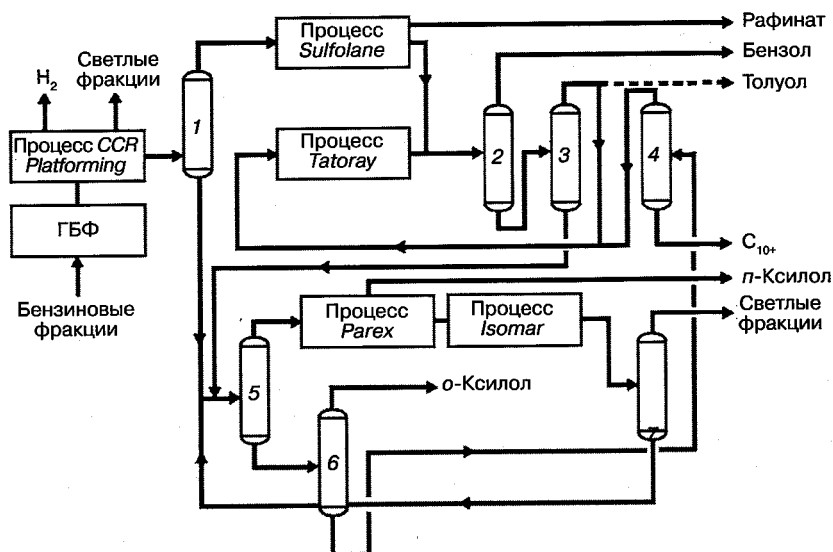
Процесс *Sulfolane* компании *UOP* применяется для извлечения ароматических углеводородов высокой чистоты из таких углеводородных смесей, как бензиновые фракции риформинга, пиробензин или светлые продукты коксования.

Процесс *Sulfolane* получил свое название от применяемого в нём растворителя — 1,1-диоксида тетрагидротиофена, или сульфолана. Сульфолан, разработанный компанией *Shell* в начале 1960-х гг., остается наиболее эффективным растворителем, пригодным для извлечения ароматических соединений. С 1965 г. эксклюзивным лицензиаром процесса *Sulfolane* является *UOP*. Многие из усовершенствований, внесенных в современные установки *Sulfolane*, основаны на конструктивных особенностях и методах эксплуатации, разработанных *UOP*.

Процесс *Sulfolane* может применяться как сочетание жидкостной экстракции с экстрактивной дистилляцией или, при подходящем сырье, — как просто экстрактивная дистилляция. Выбор зависит от сырья и целей переработки, что поясняется ниже.

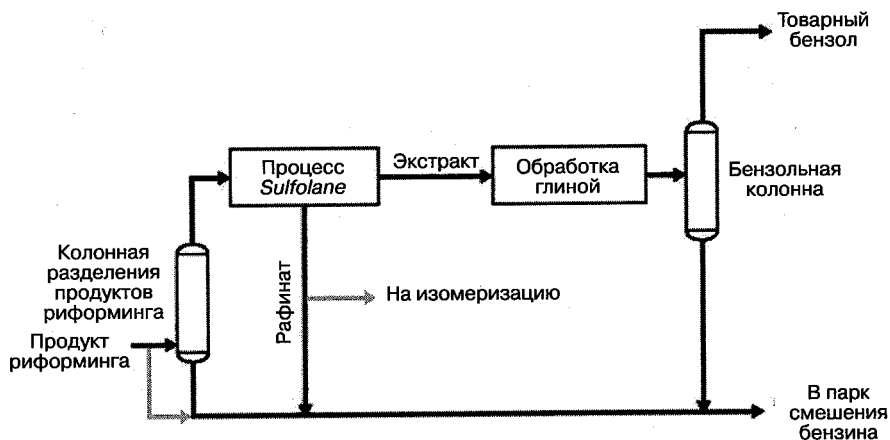
Процесс *Sulfolane* обычно интегрируется в комплекс по производству ароматических соединений для получения бензола и толуола высокой чистоты из продукта риформинга. В современном полностью интегрированном комплексе *UOP* (рис. 2.2.1) установка *Sulfolane* расположена после колонны разделения продукта риформинга. На установку *Sulfolane* подается фракция  $C_6-C_7$  из головы колонны разделения продукта риформинга. Ароматический экстракт с установки обрабатывается глиной для удаления остаточных олефинов, после чего путем обычного фракционирования выделяются бензол и толуол. Парафинистый рафинат из установки *Sulfolane* обычно подмешивается к бензину или применяется в алифатических растворителях. Полное описание всего комплекса по производству ароматических соединений можно найти в главе 2.1.

Процесс *Sulfolane* можно рассматривать как привлекательный способ снижения концентрации бензола в парке смешения бензина НПЗ, с тем чтобы она соответствовала новым техническим условиям на реформулированный бензин. При типичном применении процесса для снижения концентрации бензола (рис. 2.2.2) часть дебутанизованного продукта риформинга подается в колонну разделения. Количество продукта риформинга, подаваемого в эту колонну, определяется требуемой степенью снижения содержания бензола. Конечная концентрация бензола регулируется направлением части продукта риформинга в обход колонны разделения и воссоединением с нижним продуктом колонны. Обогащенный бензолом верхний продукт колонны разделения продукта риформинга подается в установку *Sulfolane*, которая производит товарный бензол высокой чистоты, готовый для сбыта на нефтехимическом рынке. Рафинат с установки можно подмешивать к бензину или переработать на установке изомеризации.



**Рис. 2.2.1.** Интегрированный комплекс UOP по производству ароматических углеводородов: 1 — колонна разделения продуктов риформинга; 2 — бензольная колонна; 3 — толуольная колонна; 4 — колонна ароматических углеводородов  $C_9$ ; 5 — колонна разделения ксилолов; 6 — ортоксильная колонна; 7 — колонна дегептансатора

Усовершенствования в процессе *Sulfolane* позволили применить саму по себе экстрактивную дистилляцию для переработки сырья, которое обычно перерабатывалось на комбинированной установке жидкостной экстракции и экстрактивной дистилляции. При той же скорости подачи сырья стоимость установки экстрактивной дистилляции составляет около 80% стоимости комбинированной установки. Сравнительные эко-



**Рис. 2.2.2.** Применение процесса *Sulfolane* для снижения концентрации бензола

номические показатели в значительной степени зависят от расхода энергоносителей, требуемого для достижения соответствия техническим условиям на продукт высокой чистоты при приемлемом выходе БТК. Применение экстрактивной дистилляции предпочтительно, когда сырьё, подаваемое в установку *Sulfolane*, богато ароматическими углеводородами. В этом случае кипение рафината в голове колонны экстрактивной дистилляции происходит в меньших объемах, что существенно экономит энергию.

Экономичный выбор учитывает как экономические, так и инженерно-технологические факторы. В число таких факторов входят:

- сравнительные показатели нового и модернизированного оборудования;
- стоимость энергоносителей;
- структура сырья (интервал кипения, содержание неароматических соединений и примесей);
- технические условия на продукт.

## ВЫБОР РАСТВОРИТЕЛЯ

Пригодность растворителя для экстракции ароматических углеводородов определяется соотношением между его способностью абсорбировать ароматические углеводороды (растворимостью) и способностью различать ароматические и неароматические соединения (избирательностью). Изучение распространенных полярных растворителей выявило следующие качественные признаки:

- если сравнивать углеводороды, содержащие одинаковое число атомов углерода, растворимость уменьшается в следующем порядке: *ароматические углеводороды* > *нафтены* > *олефины* > *парафины*;
- если сравнивать углеводороды одного и того же гомологического ряда, растворимость уменьшается с ростом молекулярной массы;
- избирательность растворителя снижается по мере роста углеводородного наполнения фазы растворителя.

Несмотря на эти общие признаки, различные промышленные растворители, применяемые для извлечения ароматических углеводородов, проявляют существенные количественные различия. При данной избирательности сульфолан обнаруживает лучшую способность растворять ароматические углеводороды, чем любой другой промышленно применяемый растворитель. Практическим следствием этой разницы является то, что экстракционная установка, использующая сульфолан, требует меньшей скорости циркуляции растворителя и поэтому потребляет меньше энергии.

Кроме наилучшей растворяющей способности и избирательности, сульфолан обладает следующими тремя особенно выгодными физическими свойствами, существенно влияющими на капиталовложения в установку и эксплуатационные затраты:

- *Большой удельный вес* (1,26). Он позволяет полностью использовать способность сульфолана хорошо растворять ароматические углеводороды, поддерживая в то же время большую разность плотностей между фазами углеводородов и растворителя в экстракторе. Такая разность в плотностях сводит к минимуму диаметр экстрактора. Большая плотность жидкой фазы в секции экстракционной дистилляции также дает возможность уменьшить габариты необходимого для нее оборудования.
- *Низкая теплоемкость* — 0,4 БТЕ/(фунт · °F) (0,4 кал/(г · °C)). Низкая теплоемкость сульфолана снижает тепловую нагрузку в секции фракционирования и сводит к минимуму нагрузку на теплообменники растворителя.

- *Высокая точка кипения* (549 °F (287 °C)). Сульфолан имеет значительно более высокую температуру кипения, чем самый тяжелый из извлекаемых ароматических углеводородов, что упрощает отделение растворителя от ароматического экстракта.

## КОНЦЕПЦИЯ ПРОЦЕССА

Процесс *Sulfolane* соединяет в одной и той же технологической установке жидкостную экстракцию и экстрактивную дистилляцию. Такой режим работы особенно выгоден для извлечения ароматических углеводородов:

- В системах жидкостной экстракции легкие неароматические компоненты более растворимы, чем тяжелые. Поэтому жидкостная экстракция более эффективна для отделения ароматических углеводородов от тяжелых примесей, чем от легких.
- При экстрактивной дистилляции легкие неароматические компоненты легче отгоняются из растворителя, чем тяжелые. Поэтому экстрактивная дистилляция более эффективна для отделения ароматических углеводородов от легких примесей, чем от тяжелых.

Таким образом, жидкостная экстракция и экстрактивная дистилляция обладают дополняющими друг друга особенностями. Примеси, трудно удаляемые в одной секции, легко удаляются в другой. Такое сочетание методов позволяет эффективно перерабатывать сырьё со значительно более широким интервалом кипения, чем любой из методов, взятый в отдельности.

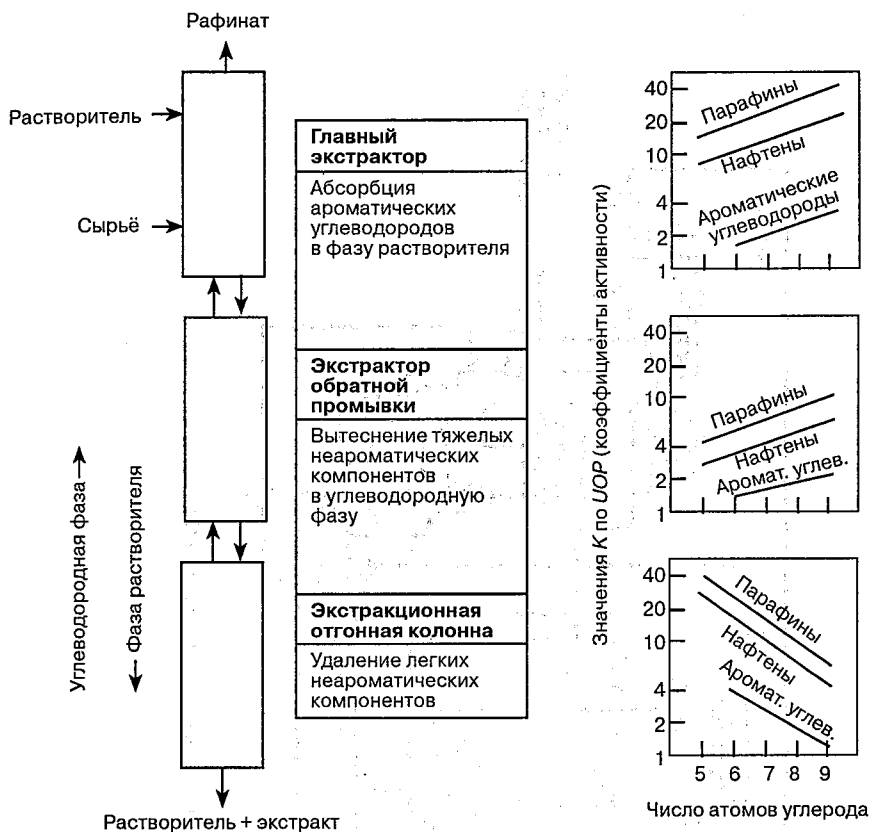
Базовая концепция принципа показана на рис. 2.2.3. Тощий растворитель подается через верх главного экстрактора и стекает вниз. Углеводородное сырьё вводится через низ экстрактора и поднимается вверх противоточно растворителю. Растворитель, стекая вниз, разбивается на мелкие капли и повторно диспергирует в углеводородной фазе в каждой последующей тарелке. Растворитель избирательно абсорбирует из сырья ароматические компоненты. Но так как разделение не является идеальным, абсорбируется также некоторое количество неароматических примесей. Неароматические углеводороды остаются в углеводородной фазе и выводятся из главного экстрактора в виде рафината.

Растворитель, обогащенный ароматическими углеводородами, стекает из главного экстрактора вниз в экстрактор обратной промывки. Там он контактирует с потоком легких неароматических углеводородов, поднимающихся из головы экстракционной отгонной колонны. Легкие неароматические углеводороды вытесняют тяжелые неароматические примеси из растворителя. Последние вновь возвращаются в углеводородную фазу и покидают экстрактор вместе с рафинатом.

Затем обогащенный растворитель из нижней части экстрактора обратной промывки, содержащий только легкие неароматические примеси, вновь поступает в экстракционную отгонную колонну для окончательной очистки ароматического продукта. Легкие неароматические примеси выводятся из головной части экстракционной отгонной колонны и возвращаются в экстрактор обратной промывки. Очищенный поток ароматических углеводородов, или экстракт, в фазе растворителя отводится с низа экстракционной отгонной колонны. Обогащенный растворитель затем подается в колонну регенерации растворителя, где путем дистилляции экстракт отделяется от растворителя.

На рис. 2.2.3 также показаны коэффициенты активности, или значения  $K$ , для каждой секции разделения. Значение  $K$  при экстракции аналогично относительной летучести при дистилляции. Значение  $K_i$  представляет собой меру способности растворителя оттапливать компонент  $i$  и определяется как мольная доля компонента  $i$  в углеводородной



Рис. 2.2.3. Принцип процесса *Sulfolane*

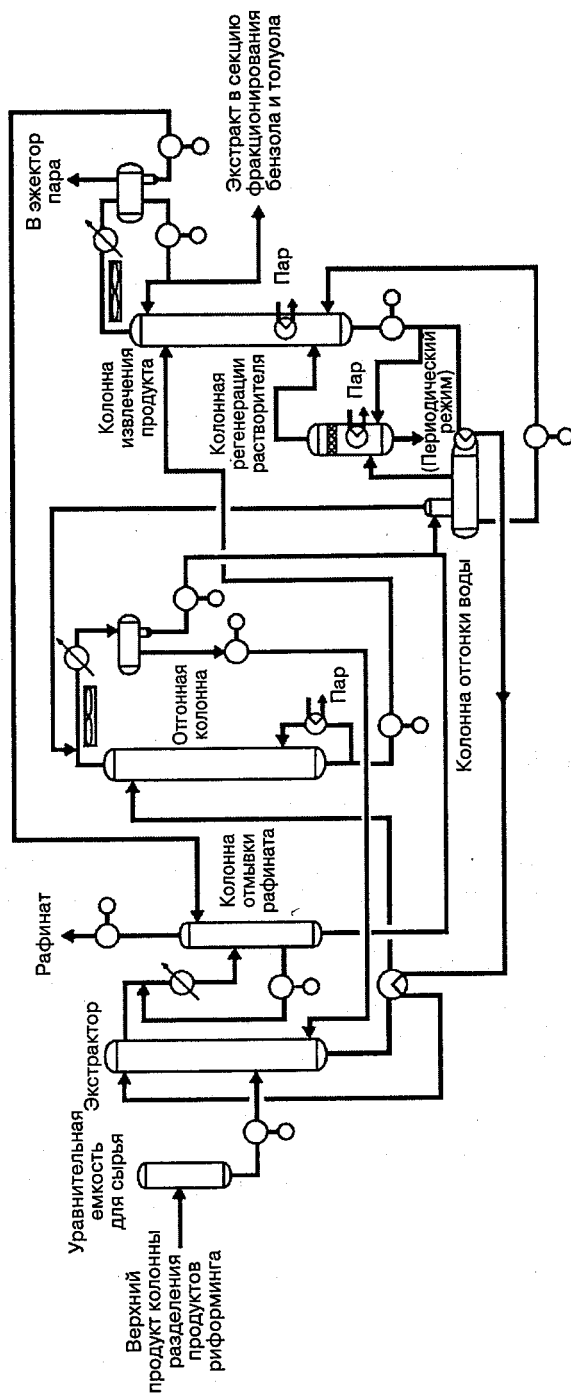
фазе  $X_i$ , деленная на мольную долю компонента  $i$  в фазе растворителя  $Z_i$ . Чем ниже значение  $K_i$ , тем выше растворимость компонента  $i$  в фазе растворителя.

## ОПИСАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

Свежее сырьё входит в экстрактор и поднимается вверх противоточно потоку тощего растворителя (рис. 2.2.4). При прохождении сырья по экстрактору ароматические углеводороды избирательно растворяются в сульфолане. Поток рафината с весьма низким содержанием ароматических углеводородов отводится с верха экстрактора.

Обогащенный ароматическими углеводородами растворитель выходит с низа экстрактора и поступает в отгонную колонну. Неароматические компоненты, имеющие летучесть выше, чем бензол, путем экстрактивной дистилляции полностью отделяются от растворителя и отводятся с верха колонны вместе с небольшим количеством ароматических углеводородов. Этот верхний продукт возвращается в экстрактор, где легкие неароматические компоненты вытесняют из растворителя тяжелые и покидают низ экстрактора.

Нижний продукт отгонной колонны, существенно очищенный от неароматических примесей, подается в колонну извлечения продукта, где ароматический продукт отде-

Рис. 2.2.4. Технологическая схема процесса *Sulfolane*

ляется от растворителя. Ввиду большой разности точек кипения сульфолана и тяжелых ароматических компонентов разделение осуществляется с минимальными затратами энергии. Для максимального снижения температуры растворителя колонна извлечения продукта работает под разрежением. Тощий растворитель с низа колонны извлечения продукта возвращается в экстрактор. Экстракт отводится с верха колонны и подается в дистилляционные колонны для разделения на бензол и толуол.

Рафинат покидает верх экстрактора и направляется в колонну отмывки рафината. В колонне рафинат для удаления растворенного растворителя отмывки контактирует с водой. Обогащенная растворителем вода испаряется в колонне отгонки воды путем теплообмена с циркулирующим горячим растворителем и затем используется для отпарки в колонне извлечения продукта. Растворитель, собирающийся внизу колонны отгонки воды, вновь откачивается в колонну извлечения продукта.

Рафинат покидает верх колонны отмывки рафината. Количество сульфолана, остающегося в рафинате, при этом весьма незначительно. Рафинат обычно используют для смешения бензина или в качестве алифатического растворителя.

При нормальных условиях работы сульфолан подвергается лишь незначительной окислительной деградации. В качестве меры защиты против прорыва воздуха внутрь установки в конструкцию включается небольшой регенератор растворителя. При нормальной работе в этот регенератор отводится небольшая часть циркулирующего растворителя, где удаляется его окислившаяся часть.

Экстракт установки *Sulfolane* может содержать остаточные количества олефинов и других примесей, способных отрицательно влиять на результаты испытаний на цвет конечного бензола и толуола кислотой. Для удаления этих остаточных примесей экстракт перед фракционированием обрабатывают глиной. Эта обработка происходит при умеренных условиях и требует минимального расхода глины.

Обработанный экстракт подается в секцию фракционирования ароматических углеводородов, где выделяют бензол, толуол и (иногда) суммарные ксилолы высокой чистоты. Конструкция секции фракционирования ароматических углеводородов зависит от потребностей конкретного производителя. Товарный толуол часто возвращают на установку *Tatoray* конструкции компании UOP для преобразования в бензол и ксилолы. Суммарные ксилолы могут подаваться непосредственно в секцию разделения на товарные пара-, орто- и метаксилолы.

Тяжелые ароматические компоненты отбираются в виде нижнего продукта секции фракционирования. В большинстве случаев ароматические углеводороды  $C_9$  отделяют и возвращают в установку *Tatoray* для производства дополнительного количества ксиолов. Тяжелые ароматические компоненты можно также подмешивать в бензин или сбывать как высокооктановый компонент смешения.

На рис. 2.2.5 показана технологическая схема установки экстрактивной дистилляции *Sulfolane*. В установке экстрактивной дистилляции имеются две главные колонны: экстрактивной дистилляции и извлечения (или отгонки) растворителя. Ароматическое сырьё подается в колонну экстрактивной дистилляции. Здесь оно подвергается теплообмену с тощим растворителем и поступает в центральную ступень тарелочной колонны. Тощий растворитель вводится в колонну экстрактивной дистилляции вблизи ее верхней части.

Соединение растворителя и сырья ввиду неидеального поведения смеси изменяет относительную летучесть разделяемых компонентов. Это ключевой принцип процесса. Избирательность растворителя делает ароматические компоненты менее летучими,

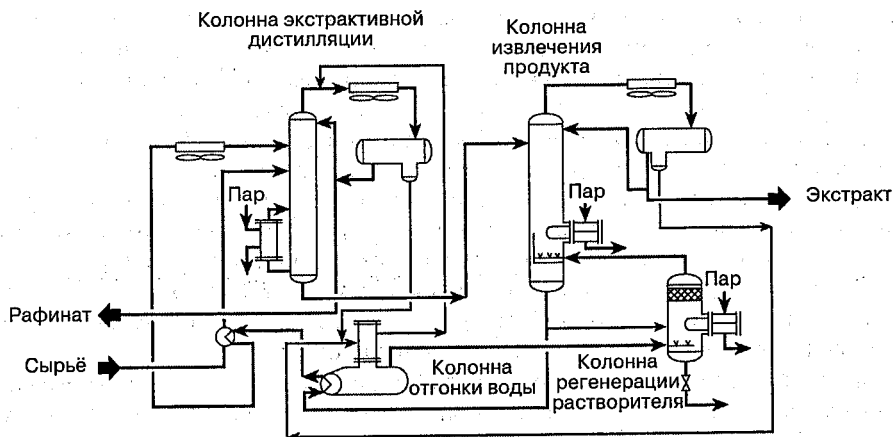


Рис. 2.2.5. Процесс Sulfolane компании Shell: экстрактивная дистилляция

чем неароматические, что показано на нижней правой диаграмме рис. 2.2.3. Если между значениями  $K$  ароматических компонентов с наименьшим углеродным числом и неароматических веществ с более высокими углеродными числами имеется достаточная большая разность, можно достичь высокой чистоты продукта.

При подъеме углеводородных паров вверх по колонне экстрактивной дистилляции противоточно нисходящему растворителю происходит избирательное поглощение ароматических углеводородов. Задача верхней секции колонны экстрактивной дистилляции — максимально увеличить извлечение ароматических компонентов. Пар в верхней части колонны не содержит ароматических углеводородов и называется рафинатом. Эти пары конденсируют и направляют в хранилище. Часть жидкого рафината идет на орошение колонны для отделения захваченного растворителя от верхнего продукта. Вода из верха собирается в водоотстойнике приемника рафината и возвращается в водяной контур установки. Кипение в колонне экстрактивной дистилляции происходит за счет теплоты пара.

В нижележащей секции колонны экстрактивной дистилляции из жидкости отгоняются преимущественно неароматические компоненты, которые поднимаются в виде пара в вышележащую секцию благодаря избирательности растворителя. Здесь насыщенные углеводороды становятся более летучими, чем ароматические. Из-за ограниченной избирательности часть ароматических углеводородов, главным образом бензол, увлекается в верхнюю секцию колонны для ресорбирования. Нижняя секция колонны выполняет функцию очистки бензола.

Нижний продукт колонны экстрактивной дистилляции содержит растворитель и ароматические углеводороды высокой чистоты. Этот продукт подается в колонну извлечения растворителя (колонну отгонки растворителя). В этой колонне, работающей под разрежением, происходит отделение ароматических углеводородов от растворителя путем отгонки паром. Верхний ароматический продукт колонны в зависимости от состава (бензол или бензол с толуолом) конденсируется и отправляется в хранилище или — до фракционирования продуктов — на обработку глиной. Часть жидкого экстракта используется для орошения в колонне в целях удаления остаточного растворителя из паров экстракта. Кипение в колонне извлечения растворителя происходит за счет теплоты

пара. Вода собирается в водоотстойнике приемника экстракта и направляется в колонну отгонки воды. Эта колонна (подогреваемая за счет теплообмена с нижним продуктом колонны отгонки растворителя) вырабатывает пар для отгонки, который через регенератор растворителя возвращается в низ колонны извлечения растворителя. Последний, опускаясь по этой колонне, очищается от остаточных углеводородов. Растворитель внизу колонны представляет собой практически чистый сульфолан с небольшим количеством воды. Он возвращается в колонну экстрактивной дистилляции в качестве тощего растворителя. Небольшая часть тощего растворителя подается в регенератор в целях удаления продуктов деградации.

## СЫРЬЁ

Сырьем для установки *Sulfolane* обычно служит бензольно-толуольный погон с установки риформинга бензиновых фракций. Ксилольная фракция продукта риформинга часто бывает достаточно чистой, чтобы сбываться как суммарные ксилолы; в противном случае она направляется прямо в секцию отделения *n*-ксилола комплекса по производству ароматических углеводородов. На многих комплексах на установку *Sulfolane* подается и побочный пиробензин от соседней этиленовой установки. На некоторых заводах установка *Sulfolane* применяется для получения ароматических углеводородов также и из легкого продукта коксования. Перед подачей продукта риформинга на установку *Sulfolane* его следует предварительно перегнать в дебутанизирующей колонне для удаления легких фракций. Пиробензин и легкие продукты коксования вначале подвергаются гидроочистке, позволяющей удалить диены, олефины, серу и азот. Типичные требования к сырью, подаваемому на установку *Sulfolane*, отображены в табл. 2.2.1.

Таблица 2.2.1. Требования к сырью для процесса *Sulfolane*

Примесь	Действие	Верхний предел
Суммарная сера	Загрязнение продукта	0,2 г/т
Тиофен	То же	То же
Суммарный хлор	Загрязнение продукта, коррозия	»
Бромное число	Повышенная скорость циркуляции растворителя, повышенный расход энергоносителей	2
Диеновый индекс	То же	1
Растворенный кислород	Деградация растворителя	1,0 г/т

## ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ ПРОЦЕССА

Эксплуатационные показатели процесса *Sulfolane* компании UOP показали свою успешность более чем на 100 работающих установках. Так, средний выход бензола превысил отметку в 99,9 %масс., выход толуола — 99,8 %масс. При необходимости извлечения более тяжелых ароматических углеводородов процесс *Sulfolane* также показывает высокую эффективность. Типичный выход ксилолов превышает 98 %масс., а на обогащенном сырье промышленно продемонстрирован выход 99 %масс.

Установки *Sulfolane* компании UOP обычно производят товарный бензол с точкой затвердевания 5,5 °C или ниже, а многие промышленные установки производят бензол, содержащий менее 100 г/т неароматических примесей. Толуол и ароматические

углеводороды  $C_8$ , производимые установкой *Sulfolane*, также обладают весьма высокой чистотой и легко перекрывают технические требования на продукт для нитрования. В сущности, конечная чистота всех ароматических продуктов обычно зависит больше от конструкции и правильной работы последующей секции фракционирования, чем от экстракционной эффективности самой установки *Sulfolane*.

Чистота и выход продукта установки экстракции ароматических углеводородов в значительной мере определяются расходом энергии. Как правило, возрастание скоростей циркуляции растворителя дает более высокие показатели, но за счет повышенного потребления энергии. Процесс *Sulfolane* компании UOP демонстрирует самое низкое потребление энергии среди технологий промышленной экстракции ароматических углеводородов. Типичная установка *Sulfolane* компании UOP потребляет от 275 до 300 кал энергии на килограмм произведенного экстракта даже при 99,99%-ной чистоте и 99,95 %масс. выхода бензола. Установки *Sulfolane* компании UOP также рассчитаны на эффективное извлечение растворителя для рециркуляции в установке. Ожидаемые потери растворителя составляют менее 5 г на тонну свежего сульфолана.

## ОБОРУДОВАНИЕ

Для контакта восходящего потока сырья с нисходящим потоком растворителя в экстракторе применяются роторно-контактные тарелки. Они действуют как распределители, поддерживая равномерно диспергированный «дождь» из капель растворителя, движущихся вниз по экстрактору, и облегчая растворение ароматических компонентов в фазе растворителя. Типичная колонна экстрактора *Sulfolane* содержит 94 роторно-контактные тарелки.

Колонна отмывки рафината используется для извлечения остаточного растворителя, унесенного рафинатом из экстрактора. В ней применены тарелки струйного типа, обеспечивающие противоточное движение воды и рафината. Типичная колонна отмывки рафината содержит восемь тарелок струйного типа.

Отгонная колонна используется для удаления из обогащенного растворителя легких неароматических углеводородов путем экстрактивной дистилляции. Сульфолан увеличивает разность летучестей ароматических и неароматических компонентов, тем самым облегчая отбор легких неароматических углеводородов из верхней части колонны. Типичная отгонная колонна содержит 34 тарелки ситчатого типа. Колонна извлечения отделяет ароматический экстракт от сульфолана путем вакуумной дистилляции. Типичная колонна извлечения содержит 34 тарелки клапанного типа.

Установка экстрактивной дистилляции *Sulfolane* содержит меньше оборудования, чем обычная установка. Из нее исключены роторно-контактный экстрактор и колонна отмывки рафината. Растворитель удаляется из рафината, как указывалось выше, орошением в колонне экстрактивной дистилляции. В случае чисто бензольного сырья может быть исключено всё оборудование, связанное с циркуляцией воды и отгонным паром. Стоимость установки *Sulfolane* составляет примерно 80% от стоимости комбинированной установки жидкостной экстракции и экстрактивной дистилляции.

Регенератор растворителя представляет собой короткий вертикальный барабан, используемый для удаления полимеров и солей, образующихся в результате кислородной деградации растворителя. Регенератор действует под разрежением и эксплуатируется непрерывно.

В установке *Sulfolane* хорошо решены вопросы теплопередачи. Типичная установка содержит около 11 теплообменников.

Всё оборудование установки *Sulfolane*, за исключением ребойлера регенератора растворителя, рассчитано на изготовление из углеродистой стали. Указанный ребойлер производится из нержавеющей стали.

## ПОКАЗАТЕЛИ РАБОТЫ ТИПИЧНОЙ УСТАНОВКИ

В табл. 2.2.2 приведены итоговые данные по капиталовложениям и потреблению энергоносителей для типичной установки *Sulfolane*. Предполагается, что установка перерабатывает 10 400 барр./сут (54,5 т/ч) бензольно-толуольного погона риформинга. Этот показатель соответствует случаю типичного комплекса *UOP* по производству ароматических углеводородов, рассмотренному в главе 2.1 настоящего справочника. Сумма капиталовложений приведена только для самой установки *Sulfolane* и не учитывает последующее оборудование фракционирования. При расчете стоимости сооружения предполагалось, что установка сооружается в 2002 г. в США на побережье Мексиканского залива. В стоимость включены проектирование, снабжение и поставки, монтаж оборудования и начальная заправка сульфоланом.

Таблица 2.2.2. Капиталовложения и расход энергоносителей\*

Показатель	Значение
Расчетная стоимость сооружения, млн долл.	13,5
Расход энергоносителей:	
электроэнергия, кВт	390
пар высокого давления, тыс. фунт/ч (т/ч)	60,6 (27,5)
охлаждающая вода, галлон/мин (м <sup>3</sup> /ч)	1207 (274)

\* База для расчета: 25,0 т/ч товарного толуола, 11,8 т/ч товарного бензола, 54,5 т/ч (10 400 барр./сут) продукта риформинга в качестве сырья.

## ОПЫТ ПРОМЫШЛЕННОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ

С начала 1950-х гг. *UOP* лицензировала четыре различные технологии экстракции ароматических углеводородов, включая процессы *Udex*, *Sulfolane*, *Tetra* и *Carom*. Опыт *UOP* в экстракции ароматических углеводородов реализован в более чем 200 установках, перерабатывающих от 400 до 50 000 барр./сут (от 2 до 260 т/ч) сырья.

В 1952 г. *UOP* внедрила первую крупномасштабную технологию экстракции ароматических углеводородов — процесс *Udex*, разработанный совместно *UOP* и *Dow Chemical*. Хотя в процессе *Udex* в качестве растворителя применяются диэтиленгликоль или триэтиленгликоль, он схож с процессом *Sulfolane* в том отношении, что сочетает в себе жидкостную экстракцию и экстрактивную дистилляцию. В период с 1950 по 1965 г. *UOP* лицензировала в общей сложности 82 установки *Udex*.

В годы, последовавшие за промышленным внедрением процесса *Udex*, был выполнен значительный объем исследований с другими системами растворителей. В 1962 г. *Shell* осуществила промышленное внедрение первых установок *Sulfolane* на своих НПЗ в Англии и Италии. Успех этих установок привел в 1965 г. к соглашению, согласно которому *UOP* стала исключительным лицензиаром процесса *Sulfolane* компании *Shell*. Многие из усовершенствований, внедренных в современные установки *Sulfolane*, основаны на конструктивных особенностях и методах эксплуатации, разработанных *UOP*. К 1995 г. *UOP* лицензировала в общей сложности 120 установок *Sulfolane* по всему миру.

Между тем в 1968 г. исследователи *Union Carbide* открыли, что тетраэтиленгликоль обладает большей производительностью по экстракции ароматических углеводородов, чем растворители, применявшиеся в существующих установках *Udex*. Вскоре *Union Carbide* начала предлагать процесс *Tetra*, в котором применялся этот улучшенный растворитель. *Union Carbide* лицензировала в общей сложности 17 установок *Tetra* для экстракции ароматических углеводородов; 15 из них представляли собой установки *Udex* компании *UOP*, модернизированные под процесс *Tetra*.

В 1986 г. *Union Carbide* осуществила промышленное внедрение процесса *Carom*. Технологическая схема *Carom* в целом аналогична применяемой в процессах *Udex* и *Tetra*, с тем отличием, что в данном процессе используется уникальная система двух растворителей, близкая по производительности к сульфолану. В 1988 г. *UOP* слилась с подразделением *CAPS* компании *Union Carbide*. В результате этого слияния *UOP* получила право предлагать оба процесса *Sulfolane* и *Carom* для экстракции ароматических углеводородов, с сохранением прав на поддержание предыдущих технологий *Udex* и *Tetra*.

Процесс *Carom* идеален для модернизации установок *Udex* и *Tetra*, ведущей к повышению производительности, снижению потребления энергии или улучшению чистоты продукта. На новых установках процесс *Carom* вполне способен конкурировать с процессом *Sulfolane*. К 2002 г. *UOP* лицензировала в общей сложности семь установок *Carom*. Шесть из них переделаны из установок *Udex* и *Tetra*, а одна является новой.

## ЛИТЕРАТУРА

- Jeanneret, J. J., P. Fortes, T. L. LaCosse, V. Sreekantham, and T. J. Stoodt: "Sulfolane and Carom Processes: Options for Aromatics Extraction," UOP Technology Conferences, various locations, September 1992.



## Глава 2.3

# ПРОЦЕСС ТЕРМИЧЕСКОГО ГИДРОДЕАЛКИЛИРОВАНИЯ КОМПАНИИ UOP

Томас Дж. Студт и Антуан Негиз  
UOP LLC  
Des Plaines, Illinois

## ВВЕДЕНИЕ

Бензол является важнейшим после этилена промежуточным продуктом для процесса производства органических материалов. Он представляет собой основной строительный блок для прямого или косвенного производства более чем 250 отдельных продуктов или их категорий.

Исторически сложилось так, что главным потребителем бензола является производство этилбензола (для получения полистирола), кумола (для получения фенола и ацетона) и циклогексана (для получения нейлона). Значительные количества бензола идут на производство анилина, моющих средств и малеинового ангидрида.

В настоящее время около 92% мирового бензола производится непосредственно из нефти. Большую часть нефтехимического бензола обеспечивает каталитический риформинг. Однако при риформинге получается больше толуола, чем бензола, и во многих регионах низкий рыночный спрос на толуол может сделать экономически целесообразным его преобразование в бензол путем деалкилирования. Около 13% нефтехимического бензола во всём мире получают именно деалкилированием толуола.

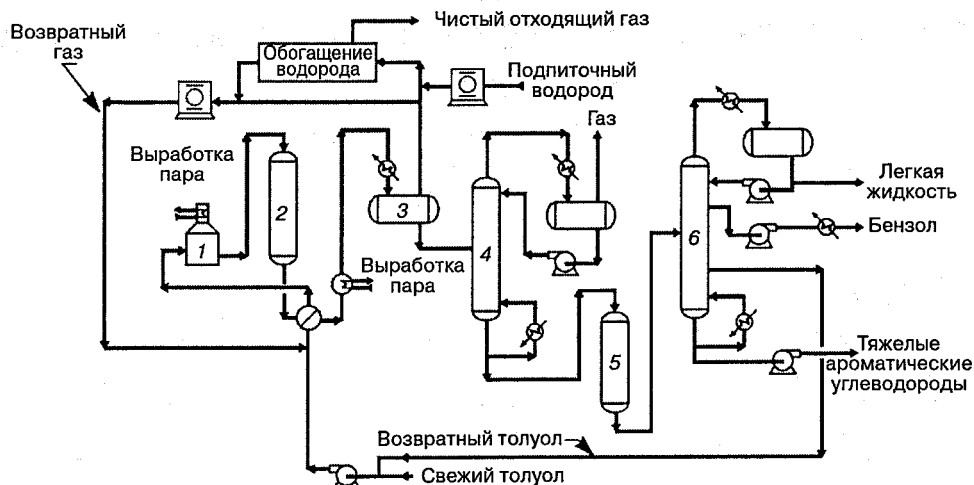
Эффективным методом преобразования алкилбензолов в бензол высокой чистоты является процесс ТГДА. Кроме производства бензола, процесс ТГДА может быть экономически эффективен при производстве качественного нафталина из подходящего сырья.

## ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА

Процесс ТГДА компании UOP преобразует алкилбензолы и алкилнафталины в соответствующие ароматические кольца — бензол и нафталин. Соотношение между начальным и конечным продуктами и полнота процесса таковы, что при производстве как бензола, так и нафталина за один проход преобразуется лишь немногим меньше 100% свежего сырья. Упрощенная технологическая схема процесса производства бензола показана на рис. 2.3.1.

Боковые цепи алкильной группы алкилароматического сырья, как и возможные неароматические компоненты в его составе, преобразуются в легкий побочный газ, состоящий главным образом из метана. Основная реакция гидродеалкилирования позволяет получать товарный бензол или нафталин высокой чистоты без применения экстракции или суперфракционирования, даже если сырьё состоит из смеси алкилароматических и неароматических углеводородов. Чрезмерное количество неароматических углеводородов в сырье существенно увеличивает расход водорода.

Выход продуктов близок к стехиометрическому соотношению при выходе бензола из толуола около 99 %мольн. Попутно производится небольшое количество тяжелых ароматических углеводородов, состоящих из соединений бифенильного типа.



**Рис. 2.3.1.** Процесс ТГДА компании UOP для производства бензола: 1 — подогреватель; 2 — реактор; 3 — сепаратор; 4 — отгонная колонна; 5 — колонна обработки глиной; 6 — фракционирующая колонна

В бензольной установке свежее толуольное сырьё смешивается с возвратным толуолом и возвратным и свежим водородом, нагревается путем теплообмена в печи, после чего загружается в реактор. Алкилароматические углеводороды гидродеалкилируются до бензола и неароматических углеводородов, а парафины и нафталины подвергаются гидрокрекингу. Продукты реакции охлаждаются и подаются в сепаратор, где разделяются на жидкую и газовую фазы. Обогащенная водородом газовая фаза возвращается в реактор, а жидкость подается в отгонную колонну для удаления легких фракций. Нижний продукт отгонной колонны пропускается через колонну обработки глиной и поступает в секцию фракционирования, где в качестве верхнего бокового погона получают бензол высокой чистоты. Непрорегировавший толуол возвращается в реактор как нижний боковой погон бензольной колонны. Тяжелый ароматический побочный продукт с низа колонны отводится в хранилище.

Технологическая схема реакторной секции нафталиновой установки ТГДА аналогична схеме реакторной секции бензольной установки. Свежее сырьё смешивается с непреобразованными возвратными алкилароматическими углеводородами и подпиточным и возвратным водородом. Затем смесь подогревается и подается в реактор. Соединения в сырье с точкой кипения, близкой к точке кипения нафталина, могут сделать извлечение продукта высокой чистоты невозможным либо экономически нецелесообразным, если останутся непреобразованными. Условия процесса задаются таким образом, чтобы эти соединения гарантированно преобразовывались путем гидрокрекинга или деалкилирования в продукты, легко отделяемые фракционированием.

В случае производства нафталина нижний продукт колонны отделения ароматических углеводородов подается в колонну отделения нафталина, из которой в качестве нижнего продукта отводится небольшие количества побочного тяжелого ароматическо-

го продукта. Верхний продукт колонны отделения нафталина подается в колонну фракционирования нафталина, где в виде верхнего продукта получают нафталин высокой чистоты. Нижний продукт колонны отделения нафталина возвращается в реакторную секцию. Как в бензольной, так и в нафталиновой установках ТГДА обычно требуется обработка продукта глиной, чтобы он соответствовал требованиям технических условий на цветные испытания кислотой.

Для обоих типов установок возможны несколько конструктивных вариантов, оптимизирующих использование водорода. Для поддержания чистоты водорода из реакторной секции должны удаляться побочные легкие фракции, состоящие главным образом из метана. Если подача подпиточного водорода ограничена, необходимо уделить внимание удалению  $C_3$  и более тяжелых неароматических углеводородов из подпиточного газа. При оставлении эти вещества подвергаются гидрокрекингу и существенно увеличивают расход водорода. На стадии проектирования установки гидродеалкилирования особое внимание следует обратить на потребление водорода и его доступность в масштабах всего НПЗ.

Установки ТГДА способны перерабатывать множество видов сырья. Сырьем для производства бензола могут служить экстрагированный легкий алкилбензол, соответствующим образом обработанные светлые продукты коксования и побочные продукты пиролиза, а для производства нафталина — тяжелый риформат, каталитический газойль процесса FCC и вещества, получаемые из битума.

Бензол, производимый промышленными установками ТГДА, обычно имеет точку замерзания  $5,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ , что перекрывает требования технических условий *ASTM Benzene-545* к бензолу.

## ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ПРОЦЕССА

Хотя выход продуктов процесса ТГДА составляет около 99 %мол., по массе он существенно ниже ввиду изменений молекулярного веса. В табл. 2.3.1 приведены данные по массовому выходу продукта при деалкилировании толуола до бензола. Данные по капиталовложениям и потреблению энергоносителей приведены в табл. 2.3.2.

Таблица 2.3.1. Выход продуктов установки ТГДА

Производство бензола	Сырьё, %масс.	Продукт, %масс.
Водород (химический расход)	2,3	
Метан	—	17,7
Этан	—	0,6
Бензол	—	83,6
Толуол	100	—
Тяжелые ароматические углеводороды	—	0,4
Всего	102,3	102,3

Экономические показатели производства бензола посредством процесса ТГДА весьма чувствительны к относительным ценам на бензол и толуол. Как правило, процесс ТГДА становится экономически выгодным, когда цена на бензол (на единицу объема) превышает цену на толуол более чем в 1,25 раза. По этой причине ТГДА стал процессом, применяемым для удовлетворения спроса на бензол в периоды пикового потребления.

Таблица 2.3.2. Данные по капиталовложениям и потреблению энергоносителей для процесса ТГДА\*

Показатель	Значение
Расчетная стоимость сооружения в границах установки	9,5 млн долл.
Расход энергоносителей:	
электроэнергия, кВт	620
топливо, 106 БТЕ/ч (106 ккал/ч)	250 (63)
охлаждающая вода, галлон/мин (м <sup>3</sup> /ч)	495 (112)

\* База для расчета: 1200 барр./сут толуольного сырья.

Когда спрос на бензол невысок, установки ТГДА не эксплуатируются. Однако установки ТГДА конструкции компании *UOP* при небольших затратах легко переделать в установки *Tatoray*. Такая гибкость существенно увеличивает коэффициент использования дорогостоящего перерабатывающего оборудования и дает возможность производить расширенную номенклатуру продуктов (например, бензол и суммарные ксилолы) в периоды низкого спроса на бензол.

## Глава 2.4

# ПРОЦЕСС CYCLAR КОМПАНИЙ BP И UOP

Любо Зоу  
UOP LLC  
Des Plaines, Illinois

### ВВЕДЕНИЕ

Рост интереса к легким углеводородам как к топливу и нефтехимическому сырью спровоцировал в последние годы масштабную работу по совершенствованию получения, переработки и транспортировки сжиженного нефтяного и природного газов. Поскольку места добычи последних часто расположены в труднодоступных регионах, удаленных от перерабатывающих заводов или потребителей, необходимы тщательно продуманные инфраструктуры транспортировки продукта. Теоретически природный газ можно прокачивать по трубопроводам с сохранением выгоды, но проблемы конденсатообразования ограничивают количество СНГ, которое можно транспортировать подобным способом. Поэтому большую часть СНГ транспортируют такими сравнительно дорогостоящими средствами, как специальные танкеры или железнодорожные цистерны. Высокая стоимость транспортировки СНГ часто приводит к снижению его ценности на месте производства. Это утверждение в особенности справедливо для пропана, который используется для смешения бензинов и нефтехимического производства в значительно меньших объемах, чем бутан.

Компания BP признала проблему с транспортировкой СНГ и в 1975 г. начала исследования по преобразованию последнего в более ценные жидкие продукты, которые можно было бы транспортировать более экономичными способами. Эти усилия привели к разработке катализатора, способного за один проход преобразовывать СНГ в БТК нефтехимического сорта. Однако вскоре в BP пришли к выводу, что катализатор приходится регенерировать слишком часто, и обратились к UOP с просьбой применить ее хорошо зарекомендовавшую себя технологию CCR с непрерывной регенерацией катализатора. UOP разработала рецептуру катализатора BP, который был бы применим в технологии CCR, а также применила реактор с радиальным потоком многоуровневой конструкции, изначально разработанный для процесса UOP Platforming. Результатом этого выдающегося технического сотрудничества явился процесс Cyclar компаний BP и UOP.

### ХИМИЯ ПРОЦЕССА

Процесс Cyclar за один проход преобразует СНГ непосредственно в жидкий ароматический продукт. Реакция лучше всего описывается термином «дегидроциклодимеризация» и термодинамически предпочтительна при температурах выше 800 °F (425 °C). Ограничивающим фактором является дегидрирование легких парафинов (пропана и бутанов) до олефинов (рис. 2.4.1). Активные олефины олигомеризуются с образованием более тяжелых промежуточных продуктов, которые затем быстро циклизируют до нафтен. Все эти реакции — дегидрирование, олигомеризация и образование циклов — являются кислотно-катализируемыми. Избирательность формы цеолитового компонента катали-

затора также способствует реакции циклизации и ограничивает размер образующихся колец. Конечным этапом реакции является дегидрирование нафтенов до соответствующих ароматических углеводородов. Этой реакции весьма благоприятствуют рабочие условия процесса *Cyclar*, и результатом является практически полное преобразование нафтен.

Промежуточные продукты реакции могут подвергаться побочной реакции гидрокрекинга с образованием метана и этана. Эта побочная реакция приводит к потере выхода продукта, поскольку метан и этан инертны при рабочих условиях процесса *Cyclar*.

Так как олефины являются главными промежуточными продуктами реакции, они, разумеется, могут быть включены в состав сырья установки *Cyclar*. Туда также могут входить более тяжелые парафины, например пентаны. Олефины и пентаны почти полностью преобразуются в установке *Cyclar*, но тогда установка должна быть рассчитана на их переработку, так как они приводят к более высокой скорости коксования катализатора, чем чисто бутановое и пропановое сырьё.

Хотя последовательность реакций включает в себя некоторые экзотермические этапы, преобладание реакций дегидрирования выражается в сильной эндотермичности суммарной реакции. На каждый моль ароматических компонентов, производимых из пропана и бутана, приходится пять молей образующегося водорода.

Поскольку пропан и бутаны сравнительно инертны, для процесса *Cyclar* требуется катализатор высокой активности. В то же время необходимо свести к минимуму образование метана и этана в нежелательных побочных реакциях гидрокрекинга. Интенсивными совместными усилиями *BP* и *UOP* удалось создать катализатор, сочетающий в себе несколько важных свойств, обеспечивающих эффективную промышленную эксплуатацию процесса:

- При условиях, требуемых для избирательного образования ароматических углеводородов, преобразовательная способность катализатора снижается медленно.
- Способность к избирательному образованию ароматических углеводородов почти постоянна в нормальном интервале преобразования, что выражается в стабильности выхода и качества продукта. Таким образом, несмотря на обычные флуктуации в работе установки, можно поддерживать экономичные показатели процесса.
- При нормальных условиях процесса скорость осаждения углерода на катализаторе невелика и постоянна, составляя менее чем 0,02% от массы перерабатываемого сырья. Так как углеродный нагар на отработанном катализаторе невелик, требования

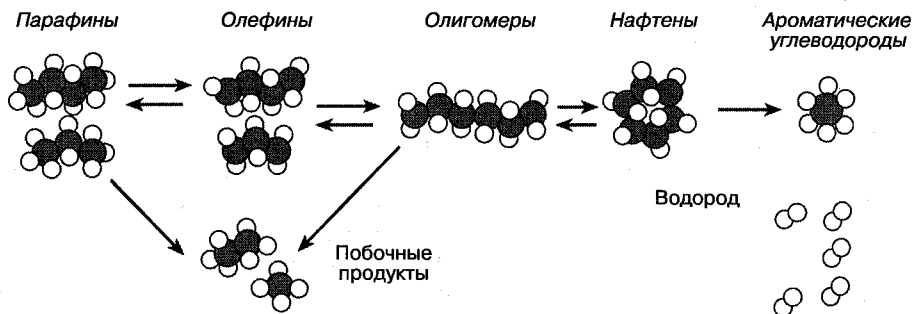


Рис. 2.4.1. Реакционный механизм процесса *Cyclar*

к регенерации сравнительно умеренны. Умеренные условия регенерации продлевают срок службы катализатора, делая его нечувствительным к нарушениям технологических параметров и изменениям в составе сырья.

- Катализатор проявляет высокую термоустойчивость и малочувствителен к распространенным примесям в сырье. Регенерация полностью восстанавливает активность и избирательность катализатора до уровней, свойственных свежему катализатору.
- Высокая механическая прочность и малая скорость истирания делают катализатор хорошо приспособленным для непрерывной регенерации.

## ОПИСАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

Установка *Cyclar* состоит из трех основных секций. Реакторная секция включает в себя многоуровневый радиально-поточный реактор, комбинированный обменник сырья, подогреватель сырья и промежуточные нагреватели. Регенераторная секция состоит из двухуровневого регенератора и системы транспортировки катализатора. Секция извлечения продукта включает в себя отделители продукта, компрессоры, отгонную колонну и оборудование разделения газов.

Технологическая схема процесса похожа на схему *CCR Platforming* компании UOP, которая широко применяется во всем мире для риформинга нефтяных бензиновых фракций. Упрощенная блок-схема процесса показана на рис. 2.4.2. Свежее сырье соединяется с возвратным, после чего подогревается путем теплообмена с продуктами реактора. Затем комбинированное сырье нагревается до температуры реакции в подогревателе сырья и подается в реакторную секцию. Четыре адиабатических радиально-поточных реактора расположены вертикально друг над другом. Катализатор под действием собственного веса опускается по реакторной колонне, а заряд сырья растекается радиально через кольцевые слои катализатора. Между каждыми двумя соседними реакторами испаренное сырье подогревается до температуры реакции в промежуточных нагревателях.

Продукты последнего реактора разделяются в отделителе продуктов на пар и жидкость. Жидкость подается в отгонную колонну, где из ароматического продукта  $C_{6+}$  удаляются легкие насыщенные углеводороды. Паровая фаза из отделителя продукта сжимается и направляется в секцию разделения газов, обычно представляющую собой криогенную установку, где из нее выделяется 95% чистого водорода, топливный газ, состоящий из легких насыщенных углеводородов, и возвращаемый поток непреобразованного СНГ. Водород в систему не возвращается.

Так как при условиях реакции на катализаторе *Cyclar* с течением времени нарастает кокс, с низа реакторной колонны непрерывно отбирается для регенерации частично потерявший активность катализатор. На рис. 2.4.3 показаны дополнительные подробности секции регенерации катализатора. Порция отработанного катализатора подается в шлюзовый бункер, где продувается азотом. Затем продутый катализатор потоком азота поднимается в разобщающий бункер наверху регенератора. Катализатор опускается по регенератору, где происходит выжигание наростов кокса. Регенерированный катализатор опускается во второй шлюзовый бункер, где продувается азотом, и затем потоком водорода поднимается на верх реакторной колонны. Так как реакторная и регенераторная секции отделены друг от друга, каждая из них работает при собственных оптимальных условиях. Кроме того, регенераторную секцию можно временно отключить для обслуживания, что никак не отразится на работе секций реактора и извлечения продукта.

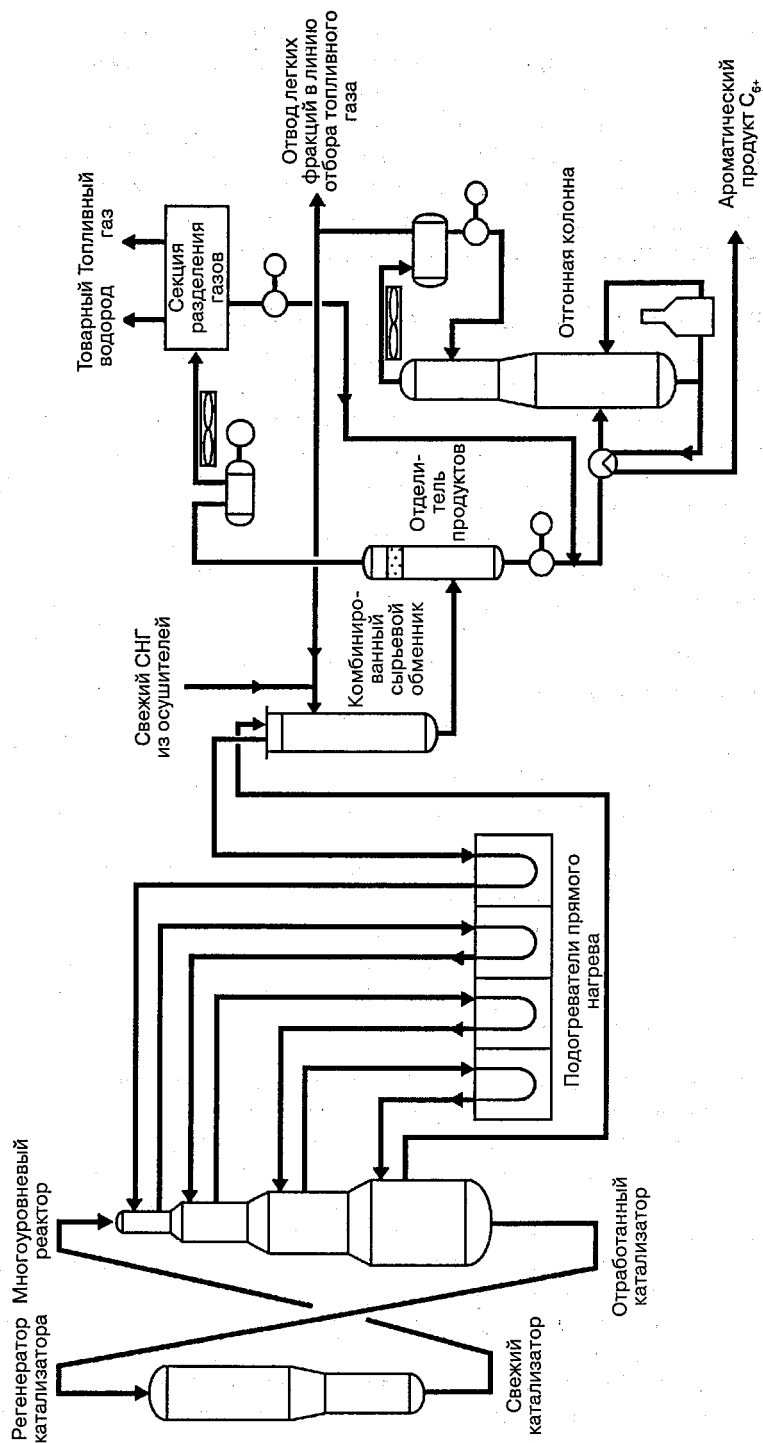


Рис. 2.4.2. Технологическая схема процесса Cuslar



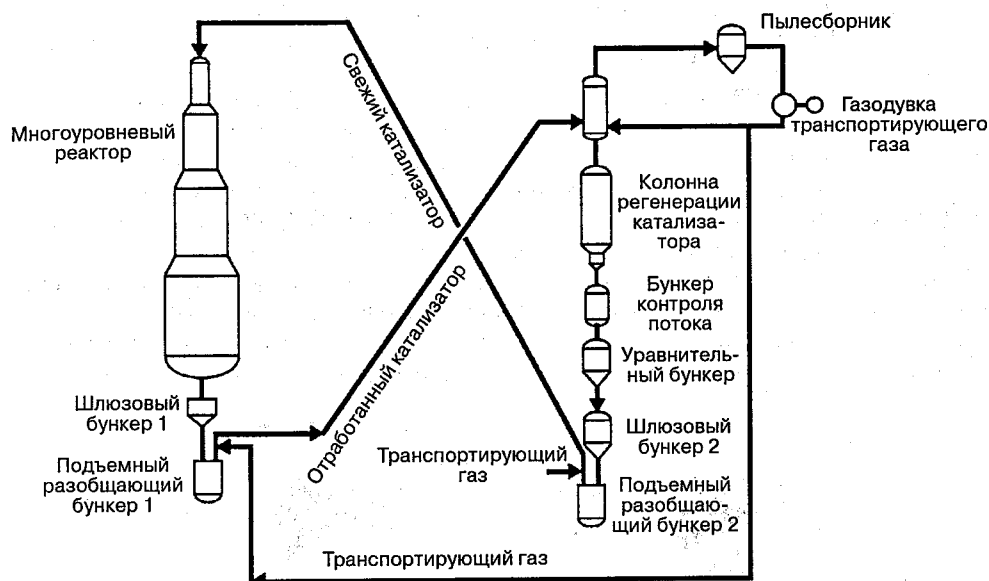


Рис. 2.4.3. Секция регенерации катализатора

## СЫРЬЁ

Главными компонентами сырья для установки *Cyclar* являются пропан и бутаны. Содержание насыщенных углеводородов  $C_1$  и  $C_2$  должно быть минимальным, так как эти компоненты действуют как инертные разбавители. Содержание олефинов должно быть менее 10%. При более высоких их концентрациях требуется гидрирование сырья. Компоненты  $C_3$  и  $C_4$  увеличивают скорость нарастания кокса в процессе; их содержание в сырье для установок *Cyclar*, перерабатывающих СНГ, должно быть менее 20 и 2 %масс. соответственно. При необходимости установки *Cyclar* можно спроектировать так, чтобы перерабатывать сырьё со значительно более высоким содержанием компонентов  $C_3$  и  $C_4$ . Как правило, сырьё, подаваемое в установку *Cyclar*, должно отвечать техническим условиям, приведенным в табл. 2.4.1.

Таблица 2.4.1. Технические условия на сырьё

Примесь	Предельное содержание
Сера	Менее 20 молей на миллион
Вода	Свободная вода не допускается
Оксигенаты	Менее 10 г/т
Основной азот	Менее 1 г/т
Фториды	Менее 0,3 г/т
Металлы	Менее 50 мг/т

## ПОКАЗАТЕЛИ ПРОЦЕССА

Основными жидкими продуктами процесса *Cyclar* являются БТК и ароматические углеводороды  $C_{9+}$ . Эти продукты можно отделить друг от друга обычным фракционированием после отгонной колонны *Cyclar*.

Как правило, выход ароматических углеводородов растет с увеличением углеродного числа сырья. При работе под низким давлением общий выход ароматических углеводородов возрастает с 62 %масс. при пропановом сырье до 66 %масс. при бутановом. Этот рост сопровождается снижением выхода топливного газа. Для смешанного пропанового и бутанового сырья величину выхода можно найти путем линейной интерполяции. Распределение изомеров бутана в сырье не влияет на величину выхода.

Состав сырья влияет и на распределение ароматических компонентов в жидком продукте. Бутановое сырьё дает продукт, содержащий меньше бензола и больше ксилолов, чем пропановое (рис. 2.4.4). Как при пропановом, так и при бутановом сырье жидкий продукт содержит около 91% БТК и 9% более тяжелых ароматических углеводородов.

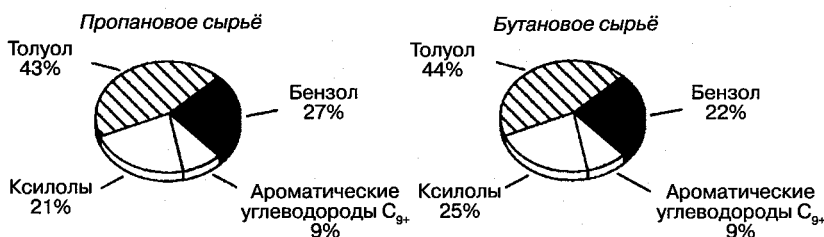


Рис. 2.4.4. Распределение ароматических компонентов в продукте установки *Cyclar* в зависимости от сырья

Установка *Cyclar* производит ароматические продукты с содержанием неароматических примесей не более 1500 мл/м<sup>3</sup>. Поэтому товарные БТК нефтехимического сорта и высокого качества можно получить простым фракционированием, без необходимости последующей экстракции.

Побочные легкие фракции содержат значительные количества водорода, который, в зависимости от требуемой чистоты, можно извлечь несколькими способами:

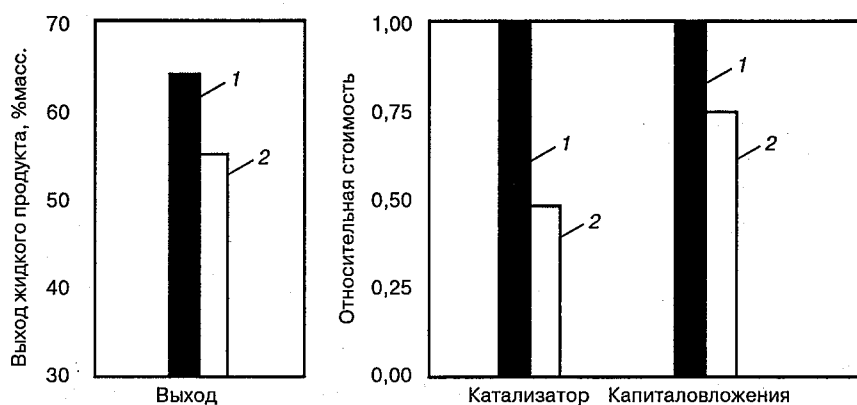
- Абсорбционно-отгонная система производит водород 65%-ной чистоты (мольн.).
- Колонна разделения позволяет получить водород 95%-ной чистоты (мольн.).
- Абсорбционно-отгонная система в сочетании с короткоцикловым абсорбером производит водород 99%-ной чистоты (мольн.).
- Если требуются большие количества водорода чистоты, превышающей 99% (мольн.), обычно целесообразнее применять колонну разделения в сочетании с короткоцикловым абсорбером.

## ОБОРУДОВАНИЕ

Главными рабочими параметрами установки *Cyclar* являются состав сырья, давление, скорости движения и температура. Температура должна быть достаточно высокой, чтобы обеспечить почти полное преобразование промежуточных продуктов реакции и получение жидкого продукта, в основном не содержащего неароматических примесей, но достаточно низкой, чтобы свести к минимуму нежелательные термические реакции.

Скорости движения продуктов и катализатора оптимизируют в соответствии с показателями преобразования в этом диапазоне температур, чтобы получить высокий выход продукта при минимальных эксплуатационных затратах.

Давление, при котором протекает реакция, оказывает большое влияние на показатели процесса. Более высокое давление увеличивает скорость реакции, тем самым снижая требуемое количество катализатора. Однако эта повышенная активность частично обусловлена ростом скорости реакций гидрокрекинга, что снижает выход ароматического продукта. UOP в настоящее время предлагает две альтернативные технологические схемы процесса *Cyclar*. При необходимости максимального выхода ароматических продуктов рекомендуется схема с низким давлением. Схема с высоким давлением требует лишь половинного количества катализатора и целесообразна, когда важнейшими факторами являются капиталовложения и эксплуатационные затраты (рис. 2.4.5).



**Рис. 2.4.5.** Влияние рабочего давления процесса *Cyclar* на показатели: 1 — конфигурация с низким давлением; 2 — конфигурация с высоким давлением

Возможны различные конфигурации оборудования, в зависимости от типа привода компрессоров (газотурбинный, паротурбинный или электрический), предпочтительного способа охлаждения оборудования (воздушное или водяное) и желательности выработки пара.

## ПОКАЗАТЕЛИ РАБОТЫ ТИПИЧНОЙ УСТАНОВКИ

В табл. 2.4.2 приведены данные по общему материальному балансу, капитальным затратам и потреблению энергоносителей для типичной установки *Cyclar*. За основу взята установка *Cyclar* низкого давления, перерабатывающая 15 000 барр./сут (54 т/ч) сырья, состоящего из 50 %масс. пропана и 50 %масс. бутанов. В расчет капитальных затрат включены установка *Cyclar* и отгонная колонна, но без учета последующего обеспечения фракционирования продукта. Расчет стоимости монтажа исходит из того, что установка сооружается в 1995 г. в США на побережье Мексиканского залива. В расчет включены техническое проектирование, снабжение и поставки, монтаж оборудования на месте и начальная заправка катализатора *Cyclar*.

Таблица 2.4.2. Данные по материальному балансу и капитальным затратам для типичной установки *Cyclar*

Показатель	Значение
Общий материальный баланс	
Сырьё (СНГ), т/г.	430 000
Продукты, т/г.:	
бензол	66 700
толуол	118 800
суммарные ксилолы	64 000
ароматические углеводороды C <sub>9+</sub>	24 600
водород 95%-ной чистоты (мольн.)	29 400
топливный газ	126 500
Расчетная стоимость сооружения, млн долл.	79,0
Потребление энергоносителей:	
электроэнергия, кВт	5500
пар высокого давления, т/ч	27 (кредит)
пар низкого давления, т/ч	7
питательная вода для котла, т/ч	33
охлаждающая вода, м <sup>3</sup> /ч	640
топливо, млн ккал/ч	70

\* База для расчета: 15 000 барр./сут (54 т/ч) сырья (СНГ). Состав сырья: 50 %масс. пропана, 50 %масс. бутанов.

### Сравнение экономических показателей установки *Cyclar* и установки риформинга бензиновых фракций

На рис. 2.4.6 показаны сравнительные экономические показатели комплекса по производству ароматических углеводородов, основанного на установке *Cyclar*, и установки риформинга бензиновых фракций. Предполагается, что сырьё для *Cyclar* состоит из 50 %масс. C<sub>3</sub> и 50 %масс. C<sub>4</sub>. Для обоих случаев принимается один и тот же постоянный объем производства *n*-ксилола. С 1995 по 1999 г. комплекс по производству ароматических углеводородов, основанный на установке *Cyclar*, и установка риформинга бензиновых фракций давали примерно одинаковую валовую прибыль. Цены на сырьё и основные продукты, использованные в исследовании, приведены в табл. 2.4.3, а цены на побочные продукты — в табл. 2.4.4.

Таблица 2.4.3. Цены на сырьё и основные продукты, долл./т

Год	Бензиновые фракции	СНГ	Бензол	<i>n</i> -Ксилол
1995	139	120	300	960
1996	168	130	305	570
1997	171	145	310	440
1998	115	85	225	380
1999	150	125	210	375

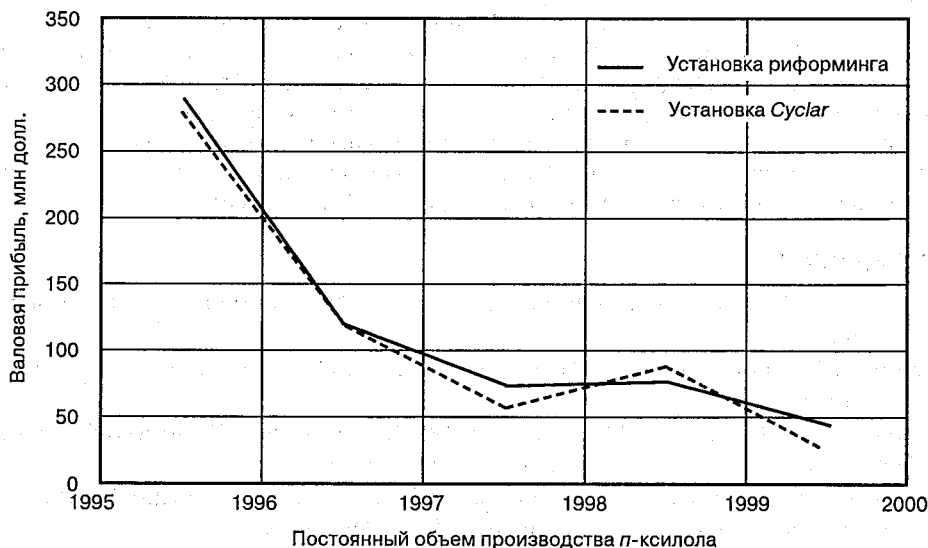


Рис. 2.4.6. Сравнение валовых прибылей установок за 1995–1999 гг.

Таблица 2.4.4. Цены на побочные продукты

Продукт	Цена
Рафинат	Та же, что для бензиновых фракций
Водород	105 долл./т (топливо)
Топливный газ	35 долл./т
Сырье для установки <i>Isomar</i>	Цена бензола $\times 0,5$
Нафталины	100 долл./т
Ароматические углеводороды $A_{10+}$	35 долл./т

## ОПЫТ ПРОМЫШЛЕННОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ

Технология *CCR* компании *UOP*, впервые промышленно использованная в процессе *Platforming*, была применена к технологическим процессам *Oleflex* и *Cyclar*. По всему миру в настоящее время работает свыше установок 100 *CCR*. Сочетание радиально-поточного многоступенчатого реактора и непрерывной регенерации катализатора доказало свою чрезвычайную надежность. Для промышленных установок *CCR Platforming* вполне обычен коэффициент пребывания в эксплуатации, превышающий 95%.

В январе 1990 г. *BP* запустила первую установку *Cyclar* промышленного масштаба на своем НПЗ в Грейнджмуре, Шотландия. Эта демонстрационная установка была рассчитана на переработку 30 000 т пропанового или бутанового сырья в год как при высоком, так и при низком давлении в широком интервале рабочих условий. Демонстрация завершилась полным успехом, подтвердив промышленную состоятельность процесса *Cyclar* и обеспечив достаточно данных для уверенного проектирования с гарантированием на-

дежности будущих промышленных установок. После завершения программы разработок демонстрационная установка *Cyclar* в Грейнджмуте была демонтирована в 1992 г.

В 1995 г. UOP лицензировала на Ближнем Востоке первый комплекс по производству ароматических углеводородов, основанный на установке *Cyclar*. Это была установка низкого давления, способная перерабатывать в ароматические углеводороды 1,3 млн т СНГ за год. Комплекс был рассчитан на производство 350 000 т бензола, 300 000 т *n*-ксилола и 80 000 т *o*-ксилола в год. Этот новый комплекс по производству ароматических углеводородов был запущен в августе 1999 г. и продолжает работать до сих пор.

## ЛИТЕРАТУРА

- Doolan, P. C.: "Cyclar: LPG to Valuable Aromatics," *DeWitt Petrochemical Review*, Houston, March 1989.
- Doolan, P. C., and P. R. Pujado: "Make Aromatics from LPG," *Hydrocarbon Processing*, September 1989.
- Gosling, C. D., G. L. Gray, and J. J. Jeanneret: "Produce BTX from LPG with Cyclar," CMAI World Petrochemical Conference, Houston, March 1995.
- Gosling, C. D., F. P. Wilcher, and P. R. Pujado: "LPG Conversion to Aromatics," Gas Processors Association 69th Annual Convention, Phoenix, March 1990.
- Gosling, C. D., F. P. Wilcher, L. Sullivan, and R. A. Mountford: "Process LPG to BTX Products," *Hydrocarbon Processing*, December 1991.
- Martindale, D. C., P. J. Kuchar, and R. K. Olson: "Cyclar: Aromatics from LPG," UOP Technology Conferences, various locations, September 1988.

## Глава 2.5

# ПРОЦЕСС *ISOMAR* КОМПАНИИ *UOP*

Патрик Дж. Сайлади  
*UOP LLC*  
Des Plaines, Illinois

### ВВЕДЕНИЕ

Процесс *Isomar* компании *UOP* применяется для получения максимального выхода отдельного изомера ксилола из смеси ароматических изомеров  $C_8$ . Процесс чаще всего используют для получения *n*-ксилола, но он может применяться и для получения максимального выхода орто- или метаксилола. Смесь ароматических изомеров  $C_8$  с примерно равным распределением пара-, орто-, метаксилолов и этилбензола описывается термином *суммарные ксилолы*. В случае получения *n*-ксилола суммарные ксилолы подаются в установку *UOP Parex*, где происходит избирательная экстракция *n*-ксилольного изомера с чистотой 99,9 %масс. и выходом 97 %масс. за один проход. Рафинат *Parex*, почти полностью лишенный *n*-ксилола, затем направляется в установку *Isomar* (рис. 2.5.1). Последняя восстанавливает почти равновесное распределение изомеров ксилола, фактически создавая дополнительный *n*-ксилол из оставшихся орто- и метаизомеров. Для выделения этого дополнительного *n*-ксилола продукт установки *Isomar* возвращается в установку *Parex*. Таким образом осуществляется рециркуляция орто- и метаизомеров, а также этилбензола до их исчезновения. Полное описание всего комплекса по производству ароматических углеводородов можно найти в главе 2.1.

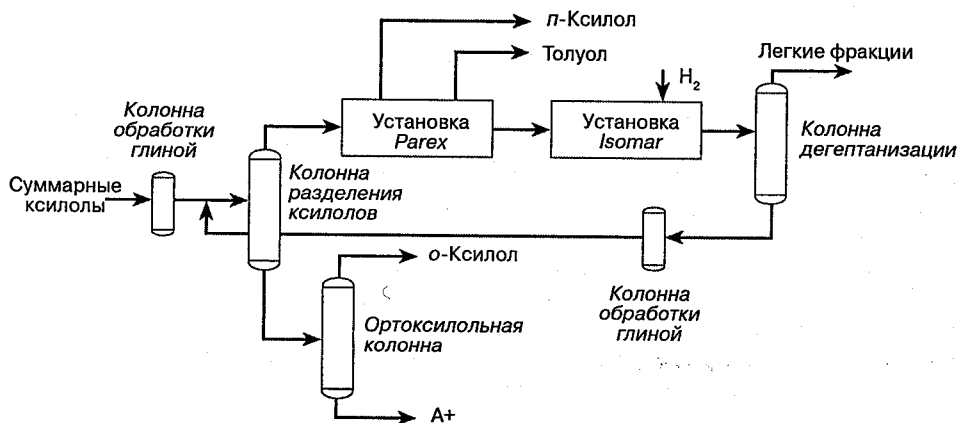


Рис. 2.5.1. Типичный цикл *Parex-Isomar*

## ХИМИЯ ПРОЦЕССА

Основными категориями катализаторов изомеризации ксилола являются катализаторы деалкилирования и изомеризации этилбензола. Главной функцией обоих типов катализаторов является восстановление равновесной смеси изомеров ксилола; вместе с тем их воздействие на этилбензол в сырье носит разный характер. Так, если катализатор деалкилирования этилбензола преобразует его в ценный попутный продукт — бензол, то катализатор изомеризации — в дополнительные количества ксилолов.

*UOP* располагает катализаторами изомеризации этилбензола *I-9*, *I-210*, *I-400* и катализаторами деалкилирования *I-300*, *I-330*. Все они являются катализаторами двойного действия со сбалансированным распределением цеолитовых (кислотных) и металлических каталитических участков. Кислотные участки каждого катализатора выполняют одну и ту же функцию изомеризации ксилолов.

Катализаторы изомеризации этилбензола *I-9* и *I-210* изомеризуют его до ксилолов через промежуточный нафтен (рис. 2.5.2). Сначала на металлическом участке проходит превращение этилбензола в этилциклогексан, затем на кислотном участке — его изомеризация до диметилциклогексана и, наконец, на металлическом участке — дегидрирование нафтена до ксилола. Так как реакция изомеризации этилбензола ограничена равновесием, преобразование этилбензола обычно не выходит за рамки значений от 30 до 35 %масс. за один проход. В типичном комплексе по производству aromaticких углеводородов, использующем катализатор *I-9*, нафтенy возвращаются на установку *Isomar* через ксилольную колонну и на установку *Parex*, чтобы подавить реакции их образования на установке *Isomar* и тем самым увеличить выход *n*-ксилола.

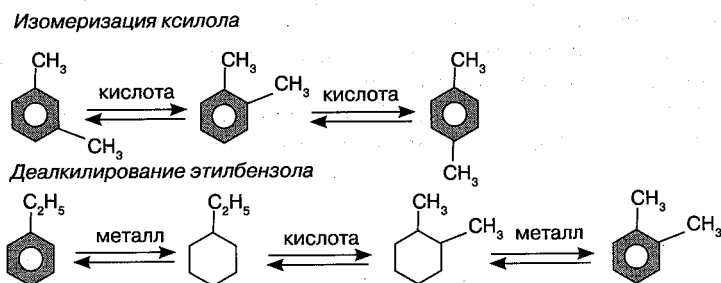


Рис. 2.5.2. Химия изомеризации этилбензола

В 2003 г. *UOP* собирается внедрить новый катализатор изомеризации этилбензола *I-400*<sup>1</sup>. Он обеспечит улучшенное преобразование этилбензола и повышенный выход ксилола по сравнению с катализаторами *I-9* и *I-210* при продленном сроке службы катализатора между регенерациями.

Действие катализаторов *I-300* и *I-330* основано на механизме деалкилирования этилбензола, при котором кислотный компонент катализатора обеспечивает отщепление этильной группы от aromaticкого кольца (рис. 2.5.3). Эта реакция не ограничена равновесными условиями, и преобразование этилбензола составляет до 70 %масс. и более за один проход. Так как в этой реакции отсутствует промежуточный нафтен, в рециркуляции нафтенy  $C_8$  по циклу *Parex-Isomar* нет необходимости.

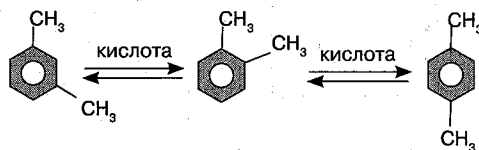
<sup>1</sup> Оригинальное издание было выпущено в 2003 г. — Примеч. отв. ред.



Все катализаторы изомеризации ксилолов склонны к образованию некоторого количества побочных продуктов в реакторе. Значительная часть сырья, подаваемого в цикл *Parex-Isomar*, возвращается с установки *Isomar*. Типичный цикл *Parex-Isomar* проектируется с соотношением возврата и подачи сырья 2,5:3,5. Соответственно, возрастает образование побочных продуктов в реакции изомеризации. Поэтому небольшое уменьшение образования побочных продуктов в реакторе *Isomar* оборачивается большим увеличением общего выхода. Точная величина ожидаемого уровня образования побочных продуктов в процессе *Isomar* зависит от типа катализатора и условий реакции, но обычно находится в интервале от 1,0 до 4,0 %масс. за один проход сырья. Нижняя граница интервала типична для катализаторов последнего поколения *I-100*, *I-210* и *I-300*, а верхняя — для катализатора *I-9*. Побочные продукты представлены преимущественно ароматическими углеводородами, так что общее содержание ароматических колец превышает 99%. Правильный выбор катализатора изомеризации зависит от конфигурации комплекса по производству ароматических углеводородов, состава сырья и требуемой номенклатуры продуктов. Выбор катализатора изомеризации должен быть основан на экономическом анализе работы всего комплекса в целом. Фракция  $C_8$  риформата бензиновых фракций содержит примерно от 15 до 17 %масс. этилбензола, но риформат пиробензина может содержать его до 30 %масс. Катализатор изомеризации этилбензола максимизирует выход *n*-ксилола в комплексе, преобразуя этилбензол в ксилолы. К нему прибегают, как правило, в тех случаях, когда главной задачей комплекса является максимальное производство *n*-ксилола из ограниченного количества сырья. Катализатор изомеризации этилбензола также уменьшает количество производимого побочного бензола.

Кроме того, путем преобразования большого количества этилбензола за один проход через установку изомеризации и исключения необходимости промежуточной циркуляции нафтена в цикле *Parex-Isomar* катализатор деалкилирования этилбензола можно применять для устранения узких мест в существующих установках *Parex* или кристаллизаторах. В проектах новых комплексов по производству ароматических углеводородов применение катализатора деалкилирования этилбензола уменьшает размеры ксилольной колонны и установок *Parex* и *Isomar*, требуемые для производства данного количества *n*-ксилола. Но такое уменьшение габаритов происходит за счет снижения выхода *n*-ксилола, так как весь этилбензол в сырье преобразуется в бензол, а не в дополнительное количество *n*-ксилола. Меньший выход последнего означает, что необходимо большее количество сырья; это приводит к увеличению габаритов установок *CCR Platforming*, *Sulfolane* и *Tatoray* на входе комплекса, как и большинства колонн фракционирования.

#### Изомеризация ксилола



#### Деалкилирование этилбензола

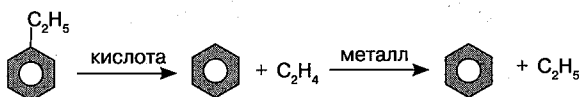


Рис. 2.5.3. Химия деалкилирования этилбензола

Катализаторы деалкилирования этилбензола *I*-300 и *I*-330 обладают высокой активностью. В этой связи они способны действовать при больших скоростях движения, что позволяет уменьшить загрузку катализатора для достижения данной скорости переработки. По сравнению с их предшественником *I*-100, требуемое количество катализатора уменьшается примерно вдвое. В отличие от некоторых других катализаторов деалкилирования этилбензола, *I*-300 и *I*-330 не требуют постоянного добавления аммиака для достижения необходимых активности и избирательности. С 1999 г. катализаторами *I*-300 заправляются десятки установок. *I*-300 показывает весьма устойчивую производительность при текущей ожидаемой продолжительности цикла эксплуатации без регенерации от 4 до 5 лет. Кроме того, он обладает улучшенной избирательностью к бензолу в широком интервале скоростей движения.

## ОПИСАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

Установка *Isomar* всегда работает совместно с установкой извлечения одного или более изомеров ксилола. Чаще всего процесс *Isomar* совмещают с процессом *Parex* компании *UOP* для извлечения *n*-ксилола (рис. 2.5.1). Свежее сырьё для цикла *Parex-Isomar*, состоящее из суммарных ксилолов, подается в ксилольную колонну, которая может быть рассчитана как на извлечение *o*-ксилола из нижнего продукта, так и просто на удаление ароматических компонентов  $C_{9+}$ , наличие которых возбраняется требованиями к сырью для установки *Parex*. Верхний продукт ксилольной колонны подается в установку *Parex*, где производится *n*-ксилол чистоты 99,9 %масс. при извлечении 97 %масс. за один проход. Рафинат установки *Parex*, содержащий менее 1 %масс. *n*-ксилола, подается на установку *Isomar*.

Для возмещения небольших количеств водорода, потребляемых в реакторе *Isomar*, сырьё для одноименной установки вначале соединяется с обогащенным водородом возвратным и свежим подпиточным газами (рис. 2.5.4). Затем подогретое теплообменом с продуктами реактора комбинированное сырьё испаряется подогревателем прямого нагрева и подогрывается до рабочей температуры реактора. Горячее испаренное сырьё подается в реактор, где пропускается радиально через неподвижный слой катализатора.

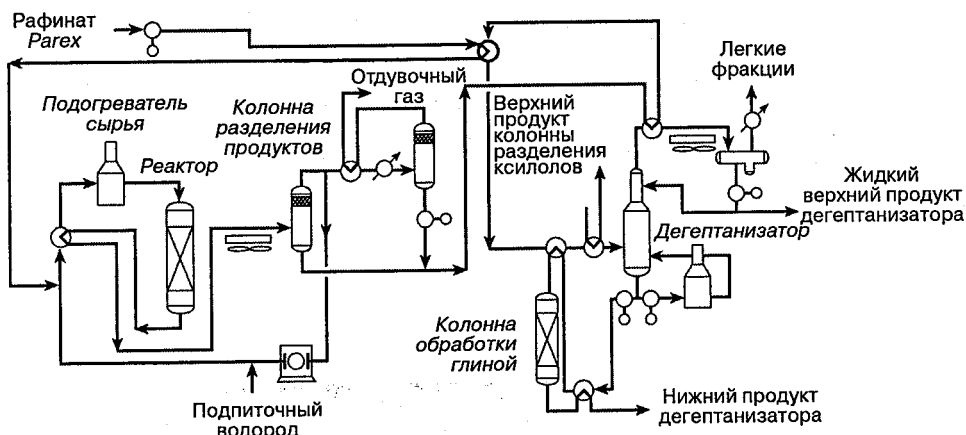


Рис. 2.5.4. Технологическая схема процесса *Isomar*

Продукт реактора охлаждается путем теплообмена с комбинированным сырьем и подается в отделитель продукта. С верха колонны разделения продуктов отбирается обогащенный водородом газ и возвращается в реактор. Небольшая часть возвратного газа отдувается для удаления легких фракций, скапливающихся в контуре возврата газа. Жидкость с низа колонны разделения продуктов подается в колонну дегептанализатора. Верхний продукт дегептанализатора  $C_{7-}$  охлаждается, разделяясь на газообразный и жидкий продукты. Газ отводится в систему топливного газа, а жидкость возвращается в установку *Platforming*, чтобы весь бензол мог быть извлечен в установке *Sulfolane*. Фракция  $C_{8+}$  с низа дегептанализатора обрабатывается глиной, соединяется со свежим сырьем, состоящим из суммарных ксилолов, и возвращается в ксилольную колонну.

## СЫРЬЁ

Сырьё для установки *Isomar* обычно состоит из рафината установки *Parex*. Конкретика той или иной ситуации определяет целесообразность непосредственной подачи в установку суммарных ксилолов либо использования самой установки в сочетании с колонной фракционирования для производства только *o*-ксилола. В любом случае сырьё для установки *Isomar* должно отвечать требованиям, приведенным в табл. 2.5.1.

Таблица 2.5.1. Требования к сырью для установки *Isomar*

Примесь	Действие	Максимальное содержание, г/т
Вода	Способствует коррозии, деактивирует катализатор, необратимое действие	200
Суммарные хлориды	Усиливает кислотную функцию, усиливает крекинг, обратимое действие	2
Суммарный азот	Нейтрализует кислотные центры, деактивирует катализатор, необратимое действие	1
Суммарная сера	Ослабляет металлическую функцию, усиливает крекинг, обратимое действие	1
Свинец	Отравляет кислотные и металлические центры, необратимое действие	0,02
Медь	То же	0,02
Мышьяк	»	0,002

Неароматические соединения в сырьё для установки *Isomar* сначала крекируются до легких фракций, а затем выводятся из цикла *Parex-Isomar*. Способность крекировать неароматические примеси исключает необходимость экстракции суммарных ксилолов, поэтому размеры установки *Sulfolane* можно существенно уменьшить. В комплексе по производству ароматических углеводородов риформат из установки *CCR Platforming* разделяется на фракции  $C_{7-}$  и  $C_{8+}$ . Фракция  $C_{7-}$  подается на установку *Sulfolane* для выделения бензола и толуола высокой чистоты. Катализаторы деалкилирования *I-300* и *I-330* позволяют извлекать бензол высокой чистоты одним лишь фракционированием. Так как современные установки *CCR Platforming* низкого давления, производящие ароматические углеводороды, работают чрезвычайно эффективно, производимая фракция  $C_{8+}$  фактически не содержит неароматических примесей и поэтому может подаваться прямо в секцию комплекса, извлекающую ксилол.

## ПОКАЗАТЕЛИ ПРОЦЕССА

Производительность катализаторов изомеризации ксилола может измеряться различными показателями, такими как степень приближения к равновесному распределению в самой реакции изомеризации ксилола, процент преобразования этилбензола за один проход, процент потери колец за один проход и т. д. Степень приближения к равновесному распределению является мерой эффективности катализатора изомеризации ксилола, а процент преобразования этилбензола — мерой эффективности катализатора алкилирования этилбензола. Для обоих типов катализаторов процент потери колец увеличивается с ростом эффективности. Например, при производстве *n*-ксилола высокий процент преобразования этилбензола в установке *Isomar* благоприятен для установки *Parex*, но сопровождается повышением процента потери колец и поэтому снижает общий выход *n*-ксилола в комплексе.

Пожалуй, наилучший способ сравнения катализаторов изомеризации ксилола — общий выход *n*-ксилола в цикле *Parex-Isomar*. На рис. 2.5.5 показано сравнение величин выхода *n*-ксилола для катализаторов *I-9*, *I-300* и *I-210* при том условии, что сырьем являются суммарные ксилолы. Базой для сравнения служит технологическая схема на рис. 2.5.1. Предполагается, что суммарные ксилолы состоят из 17 %масс. этилбензола, 18 %масс. *n*-ксилола, 40 %масс. *m*-ксилола и 25 %масс. *o*-ксилола. Рабочая эффективность катализаторов *I-9* и *I-210* составляет 22,1 %масс. *n*-ксилола от суммарных ксилолов из установки *Isomar*. Рабочая эффективность катализаторов *I-300* и *I-330* составляет 65 %масс. преобразования этилбензола за один проход. Для катализатора *I-9* общий выход *n*-ксилола равен 84 %масс. от сырья (суммарных ксилолов). Катализаторы *I-300* и *I-330*, благодаря наименьшему проценту потери колец за проход, дают максимальный суммарный выход бензола и *n*-ксилола, но доля *n*-ксилола в этом выходе составляет лишь 76,5 %масс. Поэтому для получения данного количества *n*-ксилола эти катализаторы требуют большего количества суммарных ксилолов.

На рис. 2.5.5 также показаны величины выхода для катализатора компании *UOP* под названием *I-210*. Химия реакций для него такая же, как и для *I-9*, но он более избирателен и показывает меньшее образование побочных продуктов. Выход побочных продуктов для *I-210* составляет лишь 1,5 %масс. по сравнению с 4 %масс. для *I-9*. Общий выход

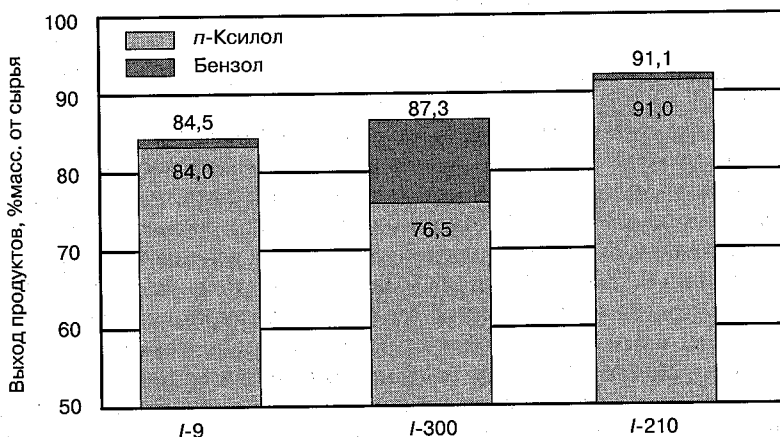


Рис. 2.5.5. Выход продуктов в цикле *Parex-Isomar*

*n*-ксилола для катализатора *I*-210 составляет 91 %масс. от сырья (суммарных ксилолов), что на 7 %масс. больше, чем для катализатора *I*-9.

## ОБОРУДОВАНИЕ

Подогревателем сырья обычно служит радиантно-конвективный подогреватель. Сырьё подогревается в радиантной секции, а конвективная секция используется для масляного подогревателя или выработки пара. По конструкции подогреватель может быть рассчитан на работу на топливном газе или котельном топливе; каждая топливная форсунка оборудуется растопочной горелкой. Подача топлива на форсунки регулируется контроллером температуры на выходе подогревателя. Трубы радиантной секции изготавливаются из хромомолибденовой стали (1,25% Cr, 0,5% Mo). Трубы конвективной секции изготавливаются из углеродистой стали.

В процессе *Isomar* обычно применяется радиально-поточный реактор. Испаренное сырьё из подогревателя поступает в верхнюю часть реактора и направляется на боковые стенки. Пары радиально проходят через волнообразный профиль, неподвижный слой катализатора и поступают в центральную трубу. Затем реакционная масса движется вниз по центральной трубе к выходу реактора. Преимущество радиально-поточного реактора заключается в малом перепаде давлений, что важно для процесса *Isomar*, поскольку скорости реакций чувствительны к давлению. Малый перепад давлений способствует также снижению мощности, потребляемой компрессором рециркуляции газа. Для катализаторов *I*-300 и *I*-330 характерен рост рабочего давления по направлению движения потока, и более подходящей является конструкция реактора с нисходящим потоком. Реактор изготавливается из хромомолибденовой стали (1,25% Cr, 0,5% Mo).

Назначение разделителя продуктов — разбохщить сконденсированный продукт реактора на жидкий продукт и обогащенный водородом возвратный газ. Давление в колонне разделителя продуктов определяет давление в реакторе. Оно регулируется скоростью подачи подпиточного водорода. Чистота водорода в возвратном газе контролируется анализатором водорода на всасывающей стороне компрессора рециркуляции газа. Если чистота водорода становится слишком низкой, небольшая часть возвратного газа отдувается. Колонна разделения продуктов изготавливается из обычной углеродистой стали.

Компрессор рециркуляции газа бывает обычно центробежного типа и может получать привод от электродвигателя или паровой турбины. Компрессор оборудуется масляными контурами уплотнения и охлаждения, а также системой автоматического отключения в целях защиты от повреждений.

Назначение колонны дегептаннизации — удаление легких побочных продуктов из продукта реактора. Колонна обычно содержит 40 тарелок и оборудуется ребойлером термосифонного типа. Теплота обеспечивается паром с верха ксилольной колонны, расположенной перед установкой *Parex*. Колонна дегептаннизатора изготавливается из углеродистой стали.

Теплообмен между сырьем и реакционной массой осуществляется в комбинированном теплообменнике, изготавливаемом из хромомолибденовой стали (1,25% Cr, 0,5% Mo). Остальные теплообменники установки *Isomar* производятся из углеродистой стали.

## ПОКАЗАТЕЛИ РАБОТЫ ТИПИЧНОЙ УСТАНОВКИ

В табл. 2.5.2 приведены итоговые данные по капиталовложениям и потреблению энергоносителей для типичной установки *Isomar*. Базой для расчета служит *Isomar*, перерабатывающая 40 000 барр./сут (5600 т/сут) рафината установки *Parex*. Этот показатель

соответствует случаю типичного комплекса *UOP* по производству ароматических углеводородов, рассмотренному в главе 2.1 данного справочника. Сумма капиталовложений ограничивается установкой *Isomar*, колонной дегептанзации и последующей колонной обработки глиной. При расчете стоимости возведения предполагается, что установка сооружается в 2002 г. в США на побережье Мексиканского залива. В стоимость включены проектирование, снабжение и поставки, монтаж оборудования на месте и начальная заправка катализатора.

**Таблица 2.5.2.** Данные по капиталовложениям и потреблению энергоносителей\*

Показатель	Значение
Расчетная стоимость сооружения в границах установки, млн долл. (включая начальную заправку катализатором)	29,3
Расход энергоносителей:	
электроэнергия, кВт	918
пар высокого давления, т/ч	16,9
охлаждающая вода, м <sup>3</sup> /ч	236
топливо, млн ккал/ч	20,8

\*База для расчета: переработка 40 000 барр./сут (5600 т/сут) рафината установки *Parex*.

## ОПЫТ ПРОМЫШЛЕННОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ

Первая установка *Isomar* компании *UOP* вступила в строй в 1967 г. С тех пор *UOP* лицензировала в общей сложности 54 установки *Isomar* по всему миру. Пятьдесят две установки сданы в эксплуатацию, еще две находятся на различных стадиях проектирования и сооружения. Поставляемые *UOP* катализаторы изомеризации и деалкилирования этилбензола служат дольше, чем катализаторы любого другого лицензиара технологии изомеризации ксилола. Такой подбор катализаторов, в сочетании с богатым опытом эксплуатации и обладанием всеми необходимыми технологиями, дает *UOP* возможность проектировать комплексы по производству ароматических углеводородов, отвечающие потребностям любых заказчиков.

## ЛИТЕРАТУРА

- Ebner, T. E.: "Improve Profitability with Advanced Aromatics Catalysts," UOP Seminar, EPTC Conference, Budapest, June 2002.
- Ebner, T. E., K. M. O'Neil, and P. J. Silady: "UOP's New Isomerization Catalysts (I-300 Series)," American Institute of Chemical Engineers Spring Meeting, New Orleans, March 2002.
- Jeanneret, J. J.: "Development in *p*-Xylene Technology," *DeWitt Petrochemical Review*, Houston, March 1993.
- Jeanneret, J. J.: "*para*-Xylene Production in the 1990's," UOP Technology Conferences, various locations, March 1995.
- Jeanneret, J. J., C. D. Low, and J. Swift: "Process for Maximum BTX Complex Profitability," *DeWitt Petrochemical Review*, Houston, September 1992.

## Глава 2.6

# ПРОЦЕСС PAREX КОМПАНИИ UOP

Скотт Е. Комиссарис  
UOP LLC  
Des Plaines, Illinois

### ВВЕДЕНИЕ

Процесс *Parex* компании *UOP* представляет собой новаторский метод адсорбционного разделения, предназначенный для извлечения *n*-ксилола из суммарных ксилолов. Термин *суммарные ксилолы* относится к смеси ароматических изомеров  $C_8$ , включающей в себя этилбензол, пара-, мета- и ортоксилол. Точки кипения этих изомеров настолько близки, что их разделение путем обычной дистилляции неосуществимо. Процесс *Parex* обеспечивает эффективное извлечение *n*-ксилола, используя твердый цеолитный адсорбент, действующий избирательно по отношению к *n*-ксилолу. В отличие от обычного метода хроматографического разделения, в процессе *Parex* имитируется противоточное движение жидкого сырья над твердым слоем адсорбента. Сырьё и продукты входят и покидают слой адсорбента при почти постоянном составе. Такая технология часто называется разделением в *псевдодвижущемся слое*.

В современном комплексе по производству ароматических углеводородов (рис. 2.6.1) установка *Parex* располагается после ксилольной колонны и интегрирована с установкой *Isomar* компании *UOP*. Сырьё, подаваемое в ксилольную колонну, состоит из ароматического продукта  $C_{8+}$  установки *CCR Platforming* и ксилолов, производимых установкой *Tatoray*. Фракция  $C_8$  с верха ксилольной колонны подается на установку *Parex*, где

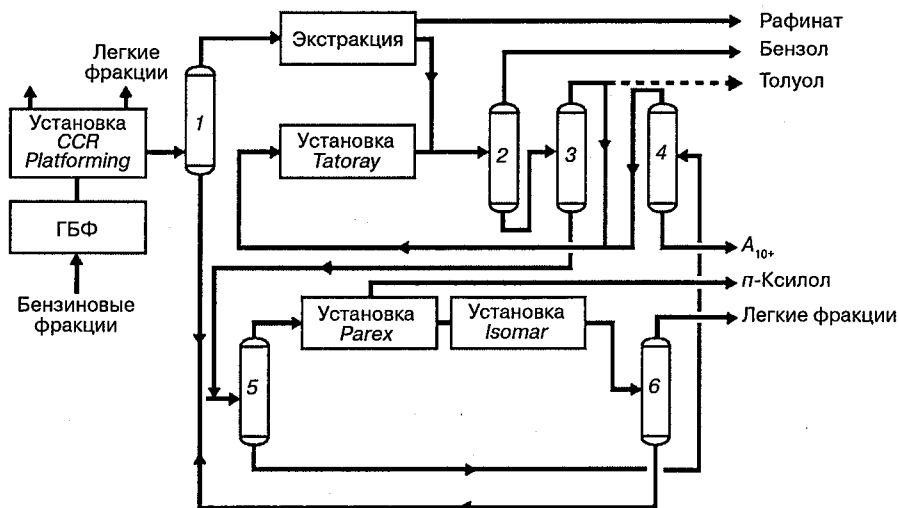


Рис. 2.6.1. Комплекс *UOP* по производству ароматических углеводородов, рассчитанный на максимальный выход *n*-ксилола: 1 — колонна разделения риформата; 2 — бензольная колонна; 3 — толуольная колонна; 4 — колонна отделения ароматических углеводородов; 5 — ксилольная колонна; 6 — колонна дегептанизации

в виде экстракта извлекается *n*-ксилол высокой чистоты. Затем рафинат *Parex* подается на установку *Isomar*, в которой другие ароматические изомеры  $C_8$  преобразуются в дополнительный *n*-ксилол и возвращаются в ксилольную колонну. Полное описание комплекса по производству ароматических углеводородов можно найти в главе 2.1.

Установки *Parex* компании *UOP* рассчитаны на извлечение из сырья более 97 % масс. *n*-ксилола за один проход при чистоте продукта 99,9 % масс. или выше. Конструкция установки *Parex* энергетически экономична, механически проста и высоконадежна. Коэффициент ее эксплуатации обычно превышает 95%.

## СРАВНЕНИЕ *PAREX* С ПРОЦЕССОМ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

До внедрения процесса *Parex* *n*-ксилол производился исключительно путем фракционной кристаллизации. При кристаллизации сырья, состоящее из суммарных ксилолов, охлаждается до температуры  $-100^{\circ}\text{F}$  ( $-75^{\circ}\text{C}$ ), при которой *n*-ксилол осаждается в виде твердых кристаллов. Затем твердую фазу отделяли от маточной жидкости путем центрифугирования или фильтрации. Окончательная очистка достигалась отмывкой кристаллов *n*-ксилола толуолом или частью товарного *n*-ксилола.

Вскоре после внедрения в 1971 г. процесс *Parex* быстро превратился в самую предпочтительную в мире технологию извлечения *n*-ксилола. С тех пор практически все новые мощности по производству *n*-ксилола основываются на процессе *Parex* (рис. 2.6.2).

Главным преимуществом процесса адсорбционного разделения *Parex* по сравнению с технологией кристаллизации является способность первого извлекать из сырья более 97% *n*-ксилола за один проход. Установкам же кристаллизации приходится иметь дело с пределом для эвтектических соединений, ограничивающим извлечение *n*-ксилола величиной около 65% за один проход. Все вытекающие последствия такого различия демонстрирует рис. 2.6.3, где комплекс *Parex*, производящий 250 000 т *n*-ксилола в год,

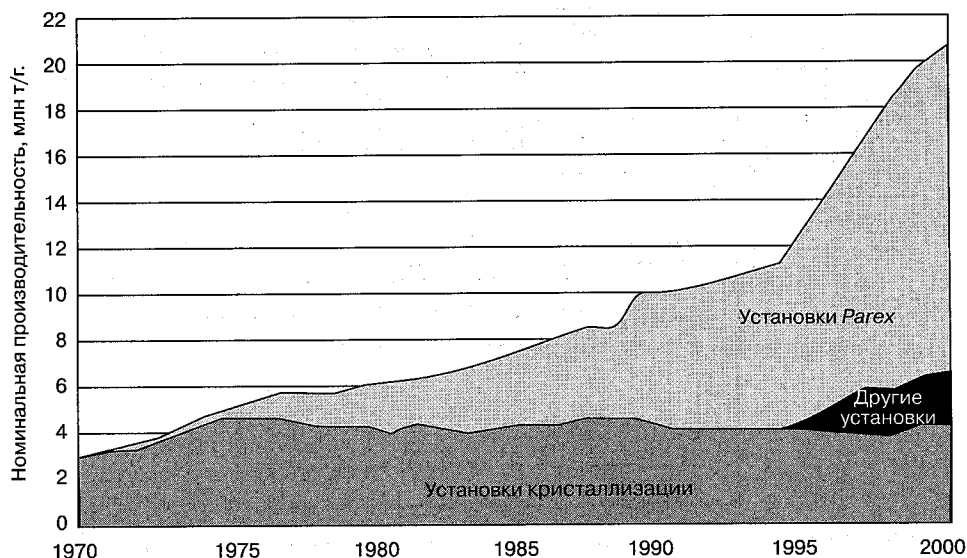


Рис. 2.6.2. Суммарная производительность установок *Parex*  
(в 2002 г. установки *Parex* обеспечили 69% общего производства)



сравнивается с комплексом кристаллизации, производительность которого составляет всего 168 000 т/г. Верхние цифры на рисунке представляют скорости потока сырья и продуктов через комплекс *Parex*, нижние цифры — те же величины для сопоставимого комплекса кристаллизации. Итак, комплекс *Parex* способен производить примерно на 50% больше *n*-ксилола при данных размерах ксилольной колонны и установки изомеризации, чем комплекс, применяющий технологию кристаллизации. Кроме того, увеличивается выход *n*-ксилола на единицу свежего сырья, поскольку относительно меньший возвратный поток снижает потери в установке изомеризации. Технологии можно сопоставить и на основе одинаковой производительности по *n*-ксилолу. В этом случае для комплекса кристаллизации, чтобы произвести такое же количество *n*-ксилола, потребуются ксилольная колонна и установка изомеризации больших размеров, что увеличивает как капиталовложения, так и расход энергоносителей.

Большой возвратный поток *n*-ксилола в комплексе кристаллизации не только приводит к необходимости увеличения размеров оборудования и повышению расхода энергоносителей в цикле возврата, но и снижает эффективность работы установки изомеризации. Рафинат установки *Parex* почти полностью лишен *n*-ксилола (менее 1 %масс.), тогда как маточная жидкость типичной установки кристаллизации содержит его около 9,5 %масс. Так как установка изомеризации не может превысить равновесную концентрацию *n*-ксилола (от 23 до 24 %масс.), *n*-ксилол, содержащийся в сырье установки изомеризации, снижает количество *n*-ксилола, производимого в этой установке за один проход. Таким образом, одна и та же установка изомеризации производит примерно на 60% больше *n*-ксилола за один проход, перерабатывая рафинат *Parex*, чем если бы она перерабатывала маточную жидкость установки кристаллизации.

В 1997 г. *UOP*, *Washington Group International* и *Niro Process Technology* решили объединить свой более чем 80-летний опыт технологического проектирования для переоценки производства *n*-ксилола с многопрофильной точки зрения. В 1998 г. этот альянс внедрил процесс *HySorb XP* — упрощенный и однокамерный адсорбционный процесс с легким десорбентом в сочетании с одноступенчатой кристаллизацией и технологией промывной колонны компании *Niro*. Такое сочетание технологий, интегрированное в существующие многоступенчатые кристаллизационные установки, способно увеличить производ-

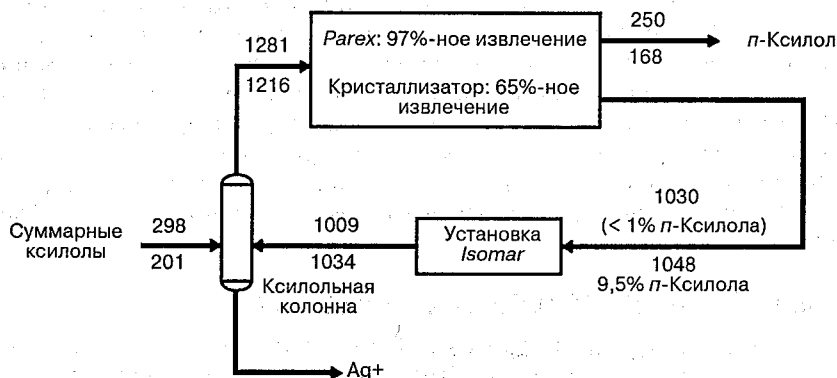


Рис. 2.6.3. Сравнение процесса *Parex* с процессом кристаллизации, тыс. т/г.

ство *n*-ксилола на 500%. Процесс *HySorb* производит концентрат *n*-ксилола с показателем 95 %масс., давая возможность установке одноступенчатой кристаллизации обойти эвтектические ограничения и извлекать около 90% *n*-ксилола при значительно сниженном расходе энергоносителей. На рис. 2.6.2 производство *n*-ксилола с использованием одноступенчатой кристаллизации включено в категорию «Другие установки». Экономические исследования показывают, что для новых установок или при повышении объема производства существующей установки *Parex* процесс *HySorb XP* не дает никаких преимуществ по себестоимости производства или производительности по сравнению с процессом *Parex*.

## ПОКАЗАТЕЛИ ПРОЦЕССА

За последние 20 лет существенно возросли предъявляемые рынком требования к качеству *n*-ксилола. Когда процесс *Parex* был внедрен в 1971 г., рыночный стандарт чистоты *n*-ксилола составлял 99,2 %масс. К 1992 г. этот показатель вырос до 99,7% масс., причем тенденция к его росту продолжает сохраняться. Все установки *Parex*, сооруженные после 1991 г., рассчитаны на производство *n*-ксилола чистотой 99,9 %масс. при 97%-ном извлечении за один проход. Большинство более старых установок *Parex* можно модифицировать для производства *n*-ксилола 99,9%-ной чистоты.

## СЫРЬЁ

Большую часть суммарных ксилолов, используемых для производства *n*-ксилола, получают из нефтяных бензиновых фракций путем каталитического риформинга. Современные установки *CCR Platforming* компании *UOP* работают с такой эффективностью, что фракция  $C_{8+}$  реформата практически не содержит неароматические примеси. В результате эти ароматические углеводороды  $C_8$  можно подавать прямо в секцию извлечения ксилола. Во многих комплексах по производству ароматических углеводородов до половины суммарных ксилолов производится путем преобразования толуола и ароматических углеводородов  $C_9$  в установке *Tatoray* компании *UOP*.

Неароматические примеси в сырье для установки *Parex* повышают расход энергоносителей и требуют увеличения размеров установки, но не влияют на чистоту или коэффициент извлечения.

Сырьё для *Parex* должно подвергаться предварительному фракционированию, что необходимо для выделения ароматической фракции  $C_8$  и обработке глиной в целях защиты адсорбента. Если установка *Parex* интегрирована в нефтеперерабатывающий или этиленовый завод, в составе комплекса предусматриваются предварительное фракционирование и обработка глиной. В случае приобретения и транспортировки к месту расположения установки дополнительного объема суммарных ксилолов они должны быть подвергнуты отгонке легких фракций, обработке глиной и повторной отгонке до подачи в установку. Требования, предъявляемые к сырью для установки *Parex*, приведены в табл. 2.6.1.

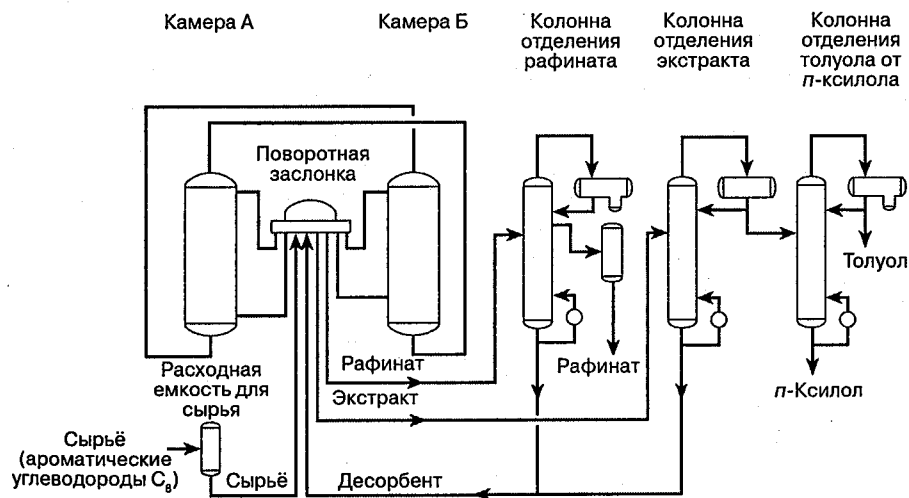
## ОПИСАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

Технологическая схема типичной установки *Parex* показана на рис. 2.6.4. Разделение происходит в адсорбционных камерах, разбитых на ряд адсорбирующих слоев. Каждый слой адсорбента поддерживается снизу специальными решетками, имеющими устройство для высокоэффективного распределения потока. Каждый уровень внутренних

Таблица 2.6.1. Требования к сырью для установки *Parex*

Свойство	Значение
Содержание <i>n</i> -ксилола, %масс., минимум	18
Содержание этилбензола, %масс., максимум	20
Содержание толуола, %масс., максимум	0,5
Содержание $C_9$ и более высококипящих ароматических углеводородов, %масс., максимум	1,5
Содержание неароматических углеводородов, %масс., максимум	0,3
Содержание азота, мг/кг, максимум	1,0
Содержание серы, мг/кг, максимум	1,0
Кислотность	Свободная кислота не допускается
Внешний вид	*
Относительная плотность, 15,56/15,56 °C	0,865–0,875
Плотность при 20 °C, г/см <sup>3</sup>	0,862–0,872
Цвет по платиново-кобальтовой шкале, максимум	20
Ширина интервала дистилляции при давлении 101,3 кПа (760 мм рт. ст.), °C, максимум	5
Начальная температура дистилляции, °C, минимум	137
Температура конца разгонки, °C, максимум	143

\* Прозрачная жидкость без осадка, с дымкой, наблюдаемой при температурах от 65 до 78 °F (от 18,3 до 25,6 °C).

Рис. 2.6.4. Технологическая схема процесса *Parex*

решеток соединен с поворотной заслонкой линией слоя. Решетки между слоями адсорбента подают или отводят жидкость из камеры, одновременно собирая ее из выше-расположенного слоя адсорбента и перераспределяя по нижерасположенному слою.

Процесс *Parex* относится к семейству процессов адсорбционного разделения *Sorbex* компании *UOP*. Основные принципы технологии *Sorbex* одни и те же независимо от типа осуществляемого разделения и рассматриваются в главе 10.3. Число адсорбирующих слоев и линий слоев зависит от цели применения технологии *Sorbex*. Типичная установка *Parex* имеет 24 адсорбирующих слоя с 26 уровнями решеток и 24 линии слоев, соединяющих последние с поворотной заслонкой. Из практических конструктивных соображений большинство установок *Parex* состоит из двух последовательных адсорбционных камер с 12 слоями в каждой.

Процесс *Parex* имеет четыре главных потока, которые распределяются поворотной заслонкой по адсорбирующим камерам. В число этих потоков входят:

- *подача сырья*: суммарные ксилолы;
- *отвод разбавленного экстракта*: *n*-ксилол, разбавленный десорбентом;
- *отвод разбавленного рафината*: этилбензол, мета- и ортоксилол, разбавленные десорбентом;
- *подача десорбента*: возвратный десорбент из секции фракционирования.

В любое время активны лишь четыре линии слоя, подводящие и отводящие потоки из адсорбционной камеры. По мере того как смесь продвигается вниз по камере, поворотная заслонка периодически переключает положения точек подачи и отвода жидкости. Подача жидкости с низа первой камеры на верх второй осуществляется насосом. Другой насос подает жидкость с низа второй камеры на верх первой. Таким образом, две адсорбирующие камеры образуют единый непрерывный контур слоев адсорбента.

Разбавленный экстракт подается от поворотной заслонки в колонну отделения экстракта от десорбента. Верхний продукт колонны отделения экстракта направляется в колонну отделения продукта, где из толуола, который может присутствовать в сырье, выделяется *n*-ксилол высокой чистоты.

Разбавленный рафинат подается от поворотной заслонки в колонну отделения рафината от десорбента. Верхний продукт колонны отделения рафината содержит неэкстрагированные ароматические компоненты  $C_8$ : этилбензол, мета- и ортоксилол, а также неароматические примеси, которые могли содержаться в сырье. Рафинат направляется в установку изомеризации, где образуется дополнительный *n*-ксилол, и затем возвращается в установку *Parex*.

Десорбент с низа колонн отделения экстракта и рафината возвращается через поворотную заслонку в адсорбционные камеры. В нем накапливаются тяжелые примеси, державшиеся в сырье. Для предотвращения этого часть возвращаемого десорбента пропускается через колонну повторной отгонки, где все тяжелые примеси удаляются. При нормальной работе суммарные ксилолы до подачи в установку *Parex* подвергаются отгонке легких фракций, обработке глиной и повторной отгонке. Поэтому количество тяжелых примесей, отводимых с низа колонны повторной отгонки десорбента, невелико.

## ОБОРУДОВАНИЕ

*UOP* поставляет комплект специализированного оборудования, во многом определяющего успешность работы всей установки. Он включает в себя поворотную заслонку, внутренние решетки адсорбционных камер, а также систему контроля поворотной заслонки, циркуляционных насосов и потоков. Стоимость этого комплекта входит в сметную стоимость монтажа установки *Parex*.

Поворотная заслонка — сложный элемент технологического оборудования, специально разработанный *UOP* для семейства процессов *Sorbex*. В ее задачу входит обеспече-

ние чистоты товарного *n*-ксилола и непревзойденной надежности процесса *Parex*. Конструкция поворотной заслонки совершенствовалась в течение 40 лет промышленной эксплуатации процессов *Sorbex*.

Решетки адсорбционной камеры также критически важны для успешной работы установки *Parex*. Эти специальные решетки поддерживают слои и предотвращают проваливание твердого адсорбента в технологические потоки. Помимо этого, каждый уровень решеток действует как коллектор и распределитель: так, он подает или отводит жидкости из адсорбционной камеры и перераспределяет по нижнему слою жидкость, собираемую с верхнего слоя. По мере того как размеры установок *Parex* с годами продолжали расти, конструкция решеток претерпевала изменения, направленные на обеспечение правильного распределения потоков по возросшему сечению сосудов.

Система контроля *Parex*, поставляемая *UOP*, представляет собой специализированную систему, которая отслеживает и контролирует скорости потоков и циркуляцию в адсорбционной камере, а также обеспечивает правильную работу поворотной заслонки.

Так как рабочие условия процесса *Parex* являются достаточно умеренными, вся установка может изготавливаться из углеродистой стали.

Тепловой поток процесса *Parex* обычно термически связан с предшествующей ксилольной колонной. В ксилольной колонне производится повторная отгонка сырья, подаваемого в установку *Parex*. С верха этой колонны отводятся суммарные ксилолы, а с низа — тяжелые ароматические углеводороды. Прежде чем подать парообразный верхний продукт этой колонны в адсорбционную секцию установки *Parex*, его используют для подогрева колонн отделения экстракта и рафината.

*UOP* предлагает трубный теплообменник *High Flux*, обладающий повышенной эффективностью теплообмена. Трубная система *High Flux* имеет специальное покрытие, способствующее пузырьковому режиму кипения и повышающее коэффициент теплопередачи по сравнению с обычной трубной системой в 10 раз. Выбор трубного теплообменника *High Flux* для ребойлеров колонн фракционирования *Parex* уменьшает размер ребойлеров и дает возможность проектировать ксилольную колонну для работы при меньших давлениях. Это уменьшает сметную стоимость сооружения колонны и снижает расход энергоносителей в ней.

*UOP* предлагает также дистилляционные тарелки *MD* с улучшенными показателями фракционирования. Тарелки *MD* применяются при высокой жидкостной нагрузке и особенно эффективны при малых соотношениях между объемными скоростями движения пара и жидкости. Применение тарелок *MD* обеспечивает большую суммарную длину перелива и снижает высоту зоны пены на тарелке, что, в свою очередь, позволяет сократить межтарелочное расстояние по сравнению с обычными дистилляционными тарелками. Применение тарелок *MD* в конструкциях новых колонн приводит к уменьшению требуемого диаметра и высоты колонны. Поэтому их часто предусматривают в конструкциях больших ксилольных колонн, особенно когда это позволяет заключить колонну в единый корпус.

## ПОКАЗАТЕЛИ РАБОТЫ ТИПИЧНОЙ УСТАНОВКИ

В табл. 2.6.2 приведены итоговые данные по капиталовложениям и потреблению энергоносителей для типичной установки *Parex*. За основу расчета взята установка *Parex*, производящая 700 000 т/г *n*-ксилола чистотой 99,9 %масс. Этот показатель соответствует случаю типичного интегрированного комплекса *UOP* по производству ароматических углеводородов, рассмотренному в главе 2.1. Так как установка *Parex* через тепло-

вые потоки тесно связана с предшествующей ксилольной колонной, обе они включены в расчет капиталовложений и потребления энергоносителей. Расчет сметной стоимости сооружения исходил из того, что установка сооружается в 2002 г. в США на побережье Мексиканского залива. В стоимость включены проектирование, снабжение и поставки, монтаж оборудования, а также начальная заправка адсорбентом и десорбентом *Parex*.

**Таблица 2.6.2.** Капиталовложения и потребление энергоносителей\*

Показатель	Значение
Сметная стоимость монтажа, млн долл.:	
ксилальная колонна	32
установка <i>Parex</i>	98
Расход энергоносителей:	
электроэнергия, кВт	5300
пар промежуточного давления, т/ч (тыс. фунт/ч)	20 (кредит 44,05)
охлаждающая вода, галлон/мин (м <sup>3</sup> /ч)	766 (174)
топливо, млн БТЕ/ч (млн ккал/ч)	497 (125)

\* База для расчета: 700 000 т/г. товарного п-ксилола.

## ОПЫТ ПРОМЫШЛЕННОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ

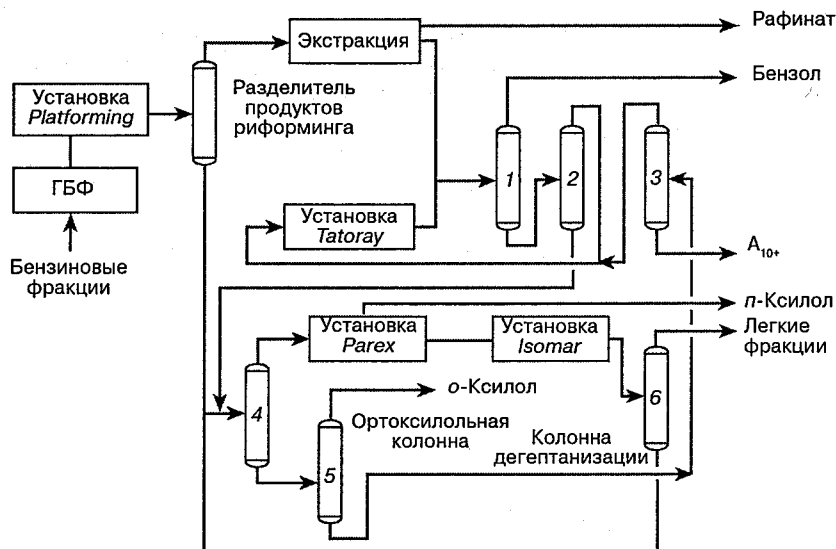
UOP обладает обширным опытом адсорбционного разделения. Первым крупномасштабным промышленным применением процесса непрерывного адсорбционного разделения была технология *Sorbex*, изобретенная UOP в 1960-х гг. Первая промышленная установка *Sorbex* — установка *Molex* для разделения линейных парафинов — вступила в строй в 1964 г. За ней последовала промышленная установка *Parex*, начало эксплуатации которой приходится на 1971 г. UOP лицензировала свыше 100 установок *Sorbex* по всему миру. В их число входят 73 установки *Parex*, 71 из которых находится в эксплуатации, а 2 — на различных стадиях проектирования и сооружения. Производительность установок *Parex* компании UOP составляет от 24 000 до более чем 700 000 т товарного п-ксилола в год.

## ЛИТЕРАТУРА

- Jeanneret, J. J.: "Developments in *p*-Xylene Technology," *DeWitt Petrochemical Review*, Houston, March 1993.
- Jeanneret, J. J.: "*para*-Xylene Production in the 1990s," UOP Technology Conferences, various locations, May 1995.
- Jeanneret, J. J., C. D. Low, and V. Zukauskas: "New Strategies Maximize *para*-Xylene Production," *Hydrocarbon Processing*, June 1994.
- Prada, R. E., et al.: "Parex Developments for Increased Efficiency," UOP Technology Conferences, various locations, September 1992.

**Антуан Негиз и Томас Дж. Студт**  
*UOP LLC*  
*Des Plaines, Illinois*

Комплекс по производству ароматических углеводородов — это совокупность технологических установок, которые используются для преобразования нефтяных бензиновых фракций и пиробензина в основные промежуточные продукты нефтехимии: бензол, толуол и ксилолы (БТК). Его детальное изложение было приведено в главе 2.1. В состав полностью интегрированного современного комплекса, рассчитанного на производство бензола, пара- и (иногда) ортоксилола, входит установка *Tatoray* компании *UOP*. На рис. 2.7.1 показана упрощенная технологическая схема типичного комплекса по производству ароматических углеводородов, рассчитанного на максимальное производство *n*-ксилола. Установка *Tatoray* размещена между секциями экстракции ароматических углеводородов и извлечения ксилолов (см. рис. 2.7.1). Толуол ( $A_7$ ) вместо подмешивания в бензин или реализации для использования в качестве растворителя подается в установку *Tatoray*. Если целью является получение от комплекса максимального количества *n*-ксилола, в установку *Tatoray* можно подавать также побочный ароматический продукт



**Рис. 2.7.1.** Типичный комплекс *UOP* по производству ароматических углеводородов: 1 — бензольная колонна; 2 — толуольная колонна; 3 — колонна ароматических углеводородов  $C_9$ ; 4 — колонна разделения ксилолов; 5 — ортоксилольная колонна; 6 — колонна дегептанзации

$C_9$  ( $A_9$ ), вместо того чтобы использовать его для подмешивания в бензин. Переработка  $A_9-A_{10}$  в установке *Tatoray* смещает химическое равновесие в сторону увеличения производства бензола в ущерб ксилолам.

Процесс *Tatoray* обеспечивает идеальный способ производства дополнительного количества суммарных ксилолов из малоценных толуола и тяжелых ароматических углеводородов. Чему, однако, редко отдают должное, так это заострению внимания на том, какие именно процессы в комплексе производят ксилолы. В комплексе по производству ароматических углеводородов, в котором предусмотрено трансалкилирование, примерно 50% ксилолов обеспечивает реакция трансалкилирования, то есть процесс *Tatoray*. Реформат обеспечивает 45%, а оставшиеся 5% приходятся на долю таких процессов изомеризации ароматических углеводородов  $C_8$ , как *Isomar*, где ксилолы получают преобразованием этилбензола. Процесс *Tatoray* производит равновесную смесь ксилолов и этилбензола. Первые извлекают и изомеризуют до *n*-ксилола, тогда как этилбензол тоже может быть преобразован в ксилолы. Интеграция установки *Tatoray* в состав комплекса по производству ароматических углеводородов может более чем удвоить выход *n*-ксилола из бензиновых фракций. При рассмотрении способов улучшения экономических показателей производства ксилолов в фокусе внимания должен находиться не только процесс риформинга, но и процесс трансалкилирования и его показатели. Существует ряд различных стратегий, которым следуют производители для увеличения прибыльности. К ним, в частности, относятся снижение расхода сырья (и соответствующие затраты на него), а также улучшение побочных продуктов для повышения их товарной ценности. В обеих этих стратегиях трансалкилирование может играть ключевую роль.

## ХИМИЯ ПРОЦЕССА

На рис. 2.7.2 показаны две основные реакции процесса *Tatoray* — диспропорционирование и трансалкилирование. Преобразование толуола в равновесную смесь бензола и ксилолов называется *диспропорционированием*. Преобразование смеси толуола и ароматических углеводородов  $A_9$  в ксилолы путем перемещения метильных групп между метилзамещенными ароматическими углеводородами называется *трансалкилированием*. Как правило, обе реакции протекают в направлении равновесного распределения бензола и алкилзамещенных ароматических углеводородов. В условиях реакций про-

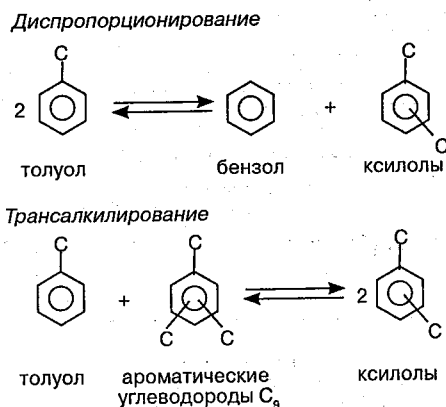


Рис. 2.7.2. Главные реакции процесса *Tatoray*



цесса *Tatoray* метильные группы устойчивы, поэтому равновесное состояние реакции легко рассчитать, если сырьё состоит из метилзамещенных ароматических углеводородов. Равновесное распределение показано на рис. 2.7.3. Направления реакций процесса *Tatoray* с участием углеводородов  $A_9$  описаны в ряде литературных источников [1].

Если сырьё содержит другие алкильные группы, происходят более сложные реакции. Процесс *Tatoray* эффективно преобразует путем деалкилирования ароматические углеводороды  $A_9$ – $A_{10}$  с этил-, пропил- и более высшими алкилзамещенными группами в более легкие ароматические углеводороды с однокольцевой структурой, сохраняя при этом метильные группы. Легкие, главным образом метилзамещенные ароматические углеводороды вступают в реакцию трансалкилирования с образованием бензола и ксилолов со структурой выхода продуктов, регулируемой равновесным распределением. Реакции деалкилирования с участием пропил- и более высших замещенных групп протекают, как правило, до конца. Известно также, что коэффициенты диффузии этил- и более высших алкилзамещенных колец в некоторых алюмосиликатах значительно меньше, чем коэффициенты диффузии чисто метилзамещенных колец [2]. Катализатор *Tatoray* улучшает подвижность реагентов, тем самым повышая эффективность реакций.

Промышленное применение катализаторов семейства *TA* было начато в 1969 г. Новые поколения катализаторов появлялись в среднем через каждые шесть лет. В 1988 г. *UOP* внедрила *TA-4*. Лицензиаты процесса *Tatoray* хорошо знакомы с катализатором *TA-4* и на практике убедились в его прочности и способности работать в широком спектре рабочих условий с сохранением всех своих качеств. Катализатор показывает высокую избирательность и устойчивость в широком интервале скоростей подачи и состава сырья. Высокий коэффициент преобразования в бензол и суммарные ксилолы за один проход подтверждает экономическую целесообразность применения *TA-4*.

Самым последним был успешно внедрен катализатор *Tatoray* под названием *TA-5* [3]. Разработанный как катализатор разовой заправки для применения в процессе *Tatoray*, он был промышленно внедрен в октябре 2000 г. По устойчивости *TA-5* более чем вдвое превосходит *TA-4*. Следствием этого являются больший коэффициент пребывания

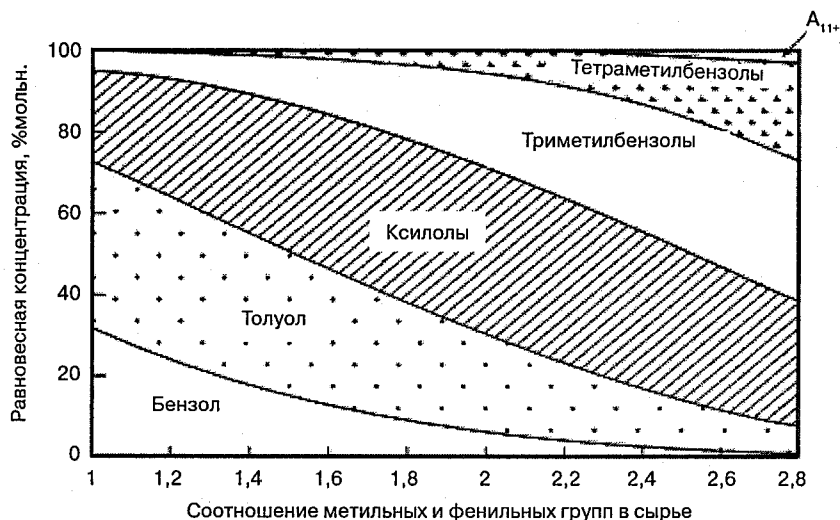


Рис. 2.7.3. Равновесное распределение метильных групп при температуре 700 °К

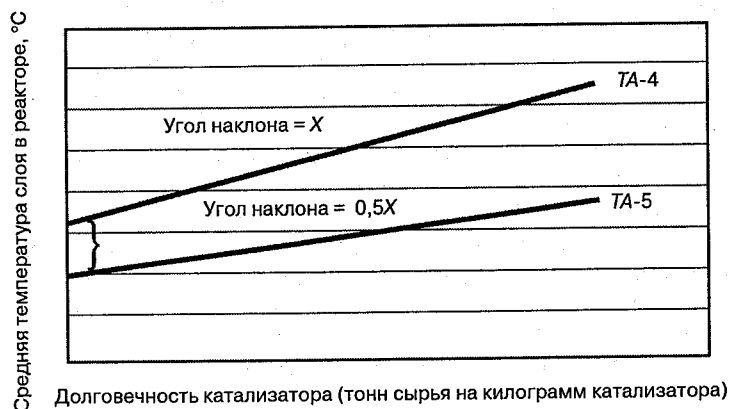


Рис. 2.7.4. Устойчивость и активность ТА-5

в эксплуатации и снижение частоты регенерации. Опыт промышленной эксплуатации показал, что активность ТА-5 по меньшей мере на 50% превышает активность ТА-4, что позволяет увеличить пропускную способность при сохранении текущей продолжительности циклов. Альтернативным вариантом его применения может быть переработка более тяжелого ароматического сырья в высокоценные бензол и суммарные ксилолы.

На рис. 2.7.4 показаны активность и устойчивость ТА-5 по сравнению с ТА-4. Диаграмма построена на основании данных промышленной установки, работающей на ТА-5 с октября 2000 г. До перехода на ТА-5 эта установка была заправлена катализатором ТА-4. Сравнение общих показателей позволяет заключить, что установка перерабатывала в непрерывном режиме значительно больше сырья при существенно меньшем мольном соотношении водорода к углеводородам.

К числу значительных преимуществ катализатора ТА-5 над другими относятся:

- *Повышенная устойчивость* (см. рис. 2.7.4). Углы наклона кривых на рисунке показывают, что ТА-5 вдвое устойчивее, чем ТА-4. Это означает снижение частоты регенерации, сказывающееся на увеличении коэффициента пребывания в эксплуатации.
- *Повышенная активность*. Большая на 50% активность оборачивается повышением пропускной способности или снижением соотношения водорода к углеводородам при той же продолжительности цикла. Открывается альтернативная возможность увеличения загрузки тяжелых ароматических углеводородов в установку Tatoray в целях повышения производимого *n*-ксилола без потери устойчивости катализатора.
- *Не требуется никакого изменения процесса*. Процесс проходит при той же пропускной способности реактора, тех же рабочих давлениях и том же соотношении  $H_2/HC$ , что и для катализатора ТА-4.
- *Высокие значения коэффициента преобразования и выхода продукта*.
- *Не содержит благородных металлов*.
- *Чистота бензола*. Качество производимого бензола зависит от состава сырья. Во многих случаях катализатор ТА-5 обеспечивает высокое качество товарного бензола, не требующего очистки путем экстракции.

- *Регенируемость.* После регенерации полностью восстанавливаются активность и устойчивость катализатора, а также даваемый им выход продукта.
- *Опыт промышленной эксплуатации и техническая поддержка UOP.* Опыт промышленной эксплуатации, всесторонние гарантии, техническое обслуживание и самое современное оснащение исследовательских лабораторий *UOP* гарантируют, что заказчик сможет достичь оптимальных показателей работы катализаторов на технологической установке *Tatoray*. Опыт, полученный на большом объеме установленной производительности, а также успешность применения катализаторов серии *TA* на этих установках убеждают в том, что будущие перезагрузки катализатора будут не менее успешными.

## ОПИСАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

В процессе *Tatoray* применяется очень простая схема, состоящая из реактора с неподвижным слоем катализатора и секции разделения продуктов (рис. 2.7.5). Свежее сырьё вначале соединяется с обогащенным водородом возвратным газом и предварительно подогревается путем теплообмена с горячим продуктом реактора. Затем в подогревателе прямого нагрева его температура повышается до температуры реакции. Комбинированное испаренное сырьё подается в реактор, где проходит переработку, перемещаясь вниз через неподвижный слой катализатора. Затем продукт реактора охлаждается путем теплообмена с комбинированным сырьем и конденсатом продукта, после чего подается в колонну разделения продуктов. С верха колонны отбирается обогащенный водородом газ, небольшая часть которого отдувается для удаления легких фракций, скопившихся в цикле возврата газа. Газ с верха колонны смешивается с подпиточным газом и возвращается в реактор. Жидкость с низа колонны подается в отгонную колонну. Верхний продукт отгонной колонны охлаждается и разделяется на газообразный и жидкий продукты. Газообразный продукт отводится в систему топливного газа. Жидкий продукт возвращается в колонну дебутанизации установки *Platforming*, так что бензол из него можно из-

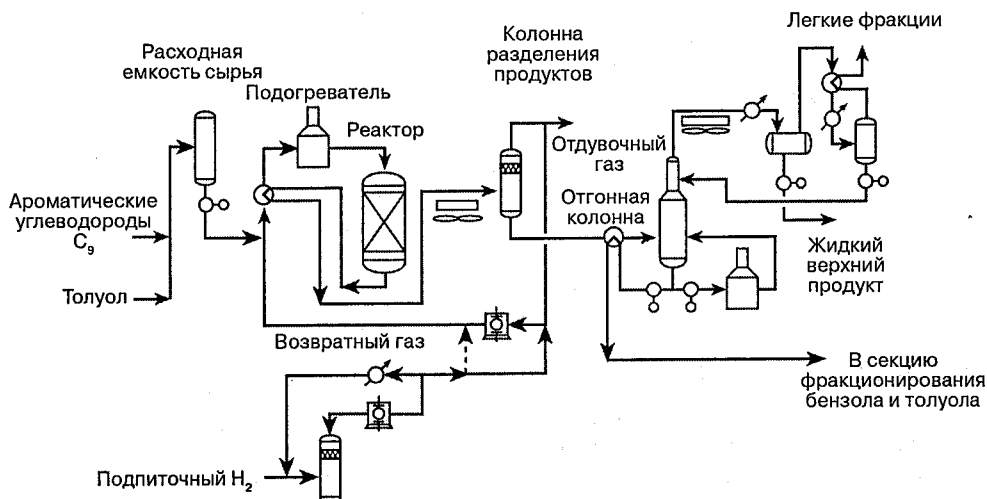


Рис. 2.7.5. Технологическая схема процесса *Tatoray*

влечь в секции экстракции или разделения бензола и толуола. С низа отгонной колонны отбираются бензол и ксилолы наряду с непрореагировавшими толуолом и ароматическими углеводородами  $C_{9+}$ , после чего происходит их возвращение в секцию фракционирования бензола и толуола комплекса по производству ароматических углеводородов.

Для протекания реакций деалкилирования в реакторной секции установки *Tatoray* поддерживается водородная атмосфера, хотя в реакциях трансалкилирования водород теоретически и не потребляется. На практике из-за побочных реакций при деалкилировании всегда происходит потребление небольшого количества водорода. Для тяжелого сырья расход водорода увеличивается, так как оно обычно содержит тяжелые алкильные группы (как правило,  $C_3$  и  $C_4$ ).

## СЫРЬЁ

Сырьё для установки *Tatoray* обычно представляет собой смесь толуола и ароматических углеводородов  $A_9-A_{10}$ , получаемых из риформата. *UOP* также обладает опытом переработки смеси ароматических углеводородов  $A_9-A_{10}$ , получаемых из риформата, с пиробензином. На рис. 2.7.6 показана диаграмма типичных значений выхода продукта из свежего сырья, состав которого меняется от 100 %масс. толуола до 100 %масс. ароматических углеводородов  $A_9$ . Как видно из рисунка, при повышении концентрации  $A_9$  в сырье состав продукта смещается от бензола к ксилолам. Насыщенные углеводороды в сырье крекируются до пропана и бутана. По этой причине на содержание в сырье насыщенных углеводородов накладывается ограничение. Как правило, сырьё, подаваемое в установку *Tatoray*, должно отвечать требованиям, указанным в табл. 2.7.1.

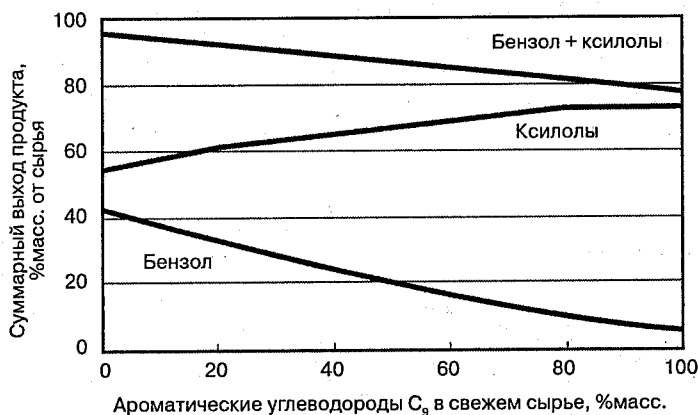


Рис. 2.7.6. Структура выхода продукта установки *Tatoray* в зависимости от концентрации ароматических углеводородов  $A_9$  в сырье

## ПОКАЗАТЕЛИ ПРОЦЕССА

Способность установки *Tatoray* перерабатывать ароматические углеводороды  $A_9-A_{10}$  делает пригодным для производства ксилолов большее количество сырья и сильно смещает избирательность установки в сторону увеличения выхода ксилолов в ущерб бензолам. Типичный комплекс по производству ароматических углеводородов без установки *Tatoray* может производить около 200 000 т *n*-ксилола в год, перерабатывая 25 000 барр./сут

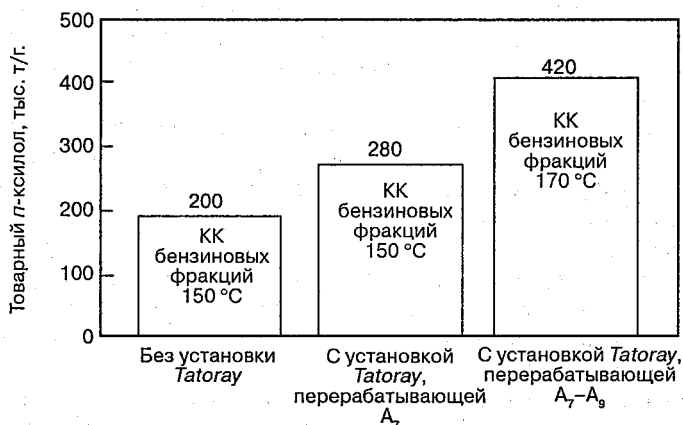
Таблица 2.7.1. Требования к сырью для установки *Tatoray*

Примесь	Действие	Максимально допустимое содержание
Неароматические углеводороды	Повышенный крекинг, повышенный расход $H_2$ , снижение чистоты бензола	2 %масс.
Вода	Подавляет активность при трансалкилировании; обратимое действие	50 г/т
Олефины	Способствуют отложению кокса на катализаторе	20 В/г*
Суммарные хлориды	Способствуют крекингу ароматических колец; обратимое действие	1 г/т
Суммарный азот	Нейтрализует активные участки катализатора; необратимое действие	0,1 г/т
Суммарная сера	Влияет на качество товарного бензола	0,1 г/т

\* Бромное число.

бензиновых фракций легкой аравийской нефти (интервал дистилляции от 160 до 300 °F (от 71 до 150 °C) по *ASTM*). Если в состав комплекса ввести установку *Tatoray*, перерабатывающую толуол, из тех же 25 000 барр./сут бензиновых фракций можно получить 280 000 т/г *n*-ксилола, то есть прирост составит 40%. Если же добавить в комплекс установку *Tatoray*, перерабатывающую ароматические углеводороды  $A_7/A_9-A_{10}$ , то КК подаваемых бензиновых фракций можно увеличить с 300 до 340 °F (со 150 до 171 °C), что позволит довести до максимума количество предшественников  $A_9-A_{10}$  в сырье. Если сохранить скорость подачи сырья в установку риформинга, из 25 000 барр./сут этих более тяжелых бензиновых фракций можно получить около 420 000 т/г *n*-ксилола, то есть прирост по сравнению с базовым комплексом составит целых 110% (рис. 2.7.7).

Максимальный теоретический коэффициент преобразования за один проход ограничен равновесными условиями и зависит от состава сырья. Для толуола, например, теоретический коэффициент преобразования за один проход составляет около 59%. Работа при высоком коэффициенте преобразования уменьшает количество непреобразованного сырья, которое приходится возвращать через секцию фракционирования бензола

Рис. 2.7.7. Прирост выхода *n*-ксилола, обусловленный применением установки *Tatoray*

и толуола. Меньший возвратный поток означает меньший размер бензольной и толуольной колонн и самой установки *Tatoray*, а также меньший расход энергоносителей во всех этих установках. Установки *Tatoray* проектируются и эксплуатируются в определенном интервале коэффициентов преобразования, зависящем от требуемой производительности, пропускной способности, расхода энергоносителей и чувствительности к капиталовложениям.

## ОБОРУДОВАНИЕ

Ввиду сравнительно умеренных рабочих условий процесс *Tatoray* не требует применения особых конструкционных материалов. Простота технологической схемы и возможность применения обычных металлов уменьшают требуемую сумму капиталовложений и расходы на обслуживание установки. Кроме того, эта простота превращает процесс *Tatoray* в идеальный объект для переориентации на него существующих установок риформинга, гидродеалкилирования и гидроочистки. На сегодняшний день успешно переведены на работу в качестве установок *Tatoray* две простаивающие установки риформинга, две установки гидродеалкилирования и одна — гидрообессеривания.

Подогреватель сырья обычно относится к радиантно-конвективному типу. Сырьё подогревается в радиантной секции, а конвективная секция используется для масляного подогревателя или выработки пара. По конструкции подогреватель может быть рассчитан на работу на топливном газе или котельном топливе; каждая топливная форсунка оборудуется растопочной горелкой. Подача топлива на форсунки регулируется контроллером температуры на выходе подогревателя. Трубы радиантной секции изготавливаются из хромомолибденовой стали (1,25% Cr, 0,5% Mo), трубы конвективной секции — из углеродистой.

В процессе *Tatoray* применяется простой реактор с нисходящим потоком и неподвижным слоем катализатора, работающий в паровой фазе. Реактор изготавливается из хромомолибденовой стали (1,25% Cr, 0,5% Mo).

Назначение разделителя продуктов состоит в разделении сконденсированных продуктов реактора на жидкий продукт и обогащенный водородом возвратный газ. Давление в реакторе определяется давлением в колонне разделителя продуктов, которое регулируется скоростью подачи подпиточного водорода. Чистота водорода в возвратном газе контролируется анализатором водорода на всасывающей стороне компрессора рециркуляции газа. Если чистота водорода становится слишком низкой, небольшая часть возвратного газа отдувается. Колонна разделения продуктов изготавливается из обычной углеродистой стали.

Типичный компрессор рециркуляции газа относится к центробежному типу и может получать привод от электродвигателя или паровой турбины. Компрессор оборудуется масляными контурами уплотнения и охлаждения, а также системой автоматического отключения в целях защиты от повреждений.

Отгонная колонна используется для удаления легких побочных продуктов из жидкости колонны разделения продуктов. Отгонная колонна обычно содержит 40 тарелок и оборудуется ребойлером термосифонного типа. Теплота обеспечивается паром с верха ксилольной колонны, расположенной перед установкой *Parex*. Отгонная колонна производится из углеродистой стали.

Теплообменник для подогрева комбинированного сырья изготавливается из хромомолибденовой стали (1,25% Cr, 0,5% Mo). Материалом для остальных теплообменников служит углеродистая сталь.

## ПОКАЗАТЕЛИ РАБОТЫ ТИПИЧНОЙ УСТАНОВКИ

В табл. 2.7.2 приведены итоговые данные по капиталовложениям и потреблению энергоносителей для типичной установки *Tatoray*. За основу взята установка, перерабатывающая 7800 барр./сут (98,5 т/ч) сырья, состоящего из 60 %масс. толуола и 40 %масс. ароматических углеводородов. Этот показатель соответствует случаю интегрированного комплекса *UOP* по производству ароматических углеводородов, рассмотренному в главе 2.1. Сумма капиталовложений ограничена границами установки *Tatoray* и отгонной колонны и не включает последующее оборудование фракционирования. Расчет сметной стоимости сооружения исходит из предпосылки, что установка *Tatoray* сооружается в 2002 г. в США на побережье Мексиканского залива. В стоимость включены проектирование, снабжение с поставками, а также монтаж оборудования на месте.

Таблица 2.7.2. Капиталовложения и расход энергоносителей\*

Показатель	Значение
Сметная стоимость сооружения, млн долл.	14,2
Расход энергоносителей:	
электроэнергия, кВт	780
пар высокого давления, т/ч	11
охлаждающая вода, м <sup>3</sup> /ч	255
топливо, млн ккал/ч	1,6

\* База для расчета: переработка — 7800 барр./сут (98,5 т/ч) сырья. Состав сырья: 60 %масс. толуола, 40 %масс. ароматических углеводородов  $C_9$ .

## ОПЫТ ПРОМЫШЛЕННОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ

В течение уже многих лет *UOP* сохраняет твердую ориентацию на отрасль промышленности, связанную с производством БТК. Начиная с 1950-х гг. было лицензировано свыше 650 установок переработки ароматических углеводородов в БТК, производящих в общей сложности более 15 млн т *n*-ксилола в год. Как результат такой приверженности, *UOP* является пионером во всех главных технологических продвижениях. Применяя комплексный подход, *UOP* сосредоточилась на улучшении экономических показателей процессов переработки ароматических углеводородов. Сюда входят существенное повышение выхода установки *Platformer* и эффективное преобразование ароматических колец в последующих технологических установках, производящих чистые товарные БТК.

С октября 2000 г. суммарная пропускная способность установок, применяющих катализатор *TA-5*, достигла 120 000 барр./сут. Во всех случаях эти установки работают удовлетворительно и отвечают ожиданиям, обладая исключительно высокой избирательностью по ксилолам и бензолу. Расчетные скорости переработки составляют от 26 000 до 65 000 барр./сут сырья. Катализатор *TA-5* получил исключительное признание рынка и является одним из наиболее успешных продуктов в своей категории.

## ВЫВОДЫ

Процесс трансалкилирования играет ключевую роль в производстве ксилолов. Усовершенствования катализатора процесса *Tatoray* существенно повысили производительность и прибыльность комплексов по переработке и производству ароматических углеводородов. Новый катализатор *TA-5* с момента его внедрения в конце 2000 г. быстро

завоевывает признание в отрасли по производству БТК. Он дает преимущества удобства разовой загрузки и двукратной устойчивости, обладая при этом столь же высокими коэффициентами преобразования и избирательностью к бензолу и ароматическим углеводородам  $C_8$ , как и катализатор TA-4.

## ЛИТЕРАТУРА

1. J. R. Mowry, "UOP Aromatics Transalkylation Tatoray Process," chapter 5.6, in R. A. Meyers, ed., *Handbook of Petroleum Refining Processes*, 1st ed., McGraw-Hill, New York, 1986.
2. N. Y. Chen, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 38, p. 153, 1988.
3. A. Negiz, T. J. Stoodt, C. H. Tan, and J. Noe: "UOP's New Tatoray Catalyst (TA-5) for Maximum Yields and Product Quality," AIChE Spring Conference, Fuels and Petrochemicals Division, New Orleans, La., March 2002.
4. J. J. Jeanneret, C. D. Low, and V. Zukauskas, "New Strategies Maximize *para*-Xylene Production," *Hydrocarbon Processing*, vol. 6, p. 43, 1994.
5. J. H. D'Auria and T. J. Stoodt, *Harts Fuel Technology and Management*, vol. 35, 1997.



## **Часть III**

# **КАТАЛИТИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ**



# Глава 3.1

## ПРОЦЕСС КРЕКИНГА С ПСЕВДООЖИЖЕННЫМ КАТАЛИЗАТОРОМ КОМПАНИИ KBR

Филлип К. Никкум и Крис Р. Сантнер

KBR

Houston, Texas

### ВВЕДЕНИЕ

Каталитический крекинг в псевдоожиженном слое катализатора (FCC) — технология с более чем 60-летним опытом промышленной эксплуатации. Процесс применяется для превращения высокомолекулярных углеводородов в более легкие и ценные продукты посредством контакта с порошкообразным катализатором при подходящих условиях. Исторически сложилось так, что главной целью процесса FCC было производство бензина, дистиллята и олефинов  $C_3/C_4$  из менее ценных газойлей и тяжелых продуктов НПЗ. Вследствие своей приспособляемости к переменам в составе сырья и номенклатуре продуктов, а также высокой прибыльности, обеспечиваемой за счет разницы в стоимости сырья и цены получаемых продуктов, FCC зачастую является центральным процессом современного НПЗ. Его развитие, будучи тесно связано с общей эволюцией нефтеперерабатывающей отрасли, шло в направлении крекинга всё более тяжелого и загрязненного примесями сырья, повышения эксплуатационной гибкости, адаптации к экологическим нормативам и максимального повышения надежности.

На установке FCC непрерывно циркулирует псевдоожиженный цеолитный катализатор, в присутствии которого быстро протекают реакции крекинга в паровой фазе. Реакторный блок установки FCC *Orthoflow* компании KBR (рис. 3.1.1) состоит из реактор-райзера (лифт-реактора), а также расположенных друг над другом реактор-сепаратора (где заканчиваются реакции и катализатор отделяется от паров) и регенератора, что уменьшает занимаемую площадь. Основные реакции крекинга проходят в райзере, где восходящий поток жидкого сырья контактирует с горячим порошкообразным катализатором. Поднимаясь по райзеру, сырьё расщепляется до более легких продуктов и увлекает с собой катализатор. Реакции протекают быстро и требуют всего лишь нескольких секунд контакта. Вместе с тем на катализаторе происходит нежелательное отложение кокса, который, обладая низким водород-углеродным соотношением, снижает активность первого. Катализатор и пары продукта разделяются в сепараторе; первый вначале проходит через отпарную секцию, а затем поступает в регенератор, где происходит выжиг кокса, что приводит к восстановлению катализатора и выделению необходимой тепловой энергии. Затем регенерированный катализатор поступает в нижнюю часть райзера и цикл начинается вновь. Пары продуктов реакции идут на разделение.

Компания KBR (*Kellogg Brown & Root*), тесно связанная с *M.W. Kellogg Company*, является общепризнанным лидером в технологии FCC с самого момента ее появления. Насчитывающее вот уже несколько лет сотрудничество KBR и ее партнера по технологии крекинга — компании *ExxonMobil* — направлено на создание и совершенствование различных технологических аспектов FCC. К настоящему времени KBR лицензировала свыше 120 новых установок FCC по всему миру; 13 новых установок и более 120 реконструированных получили лицензии после 1990 г.

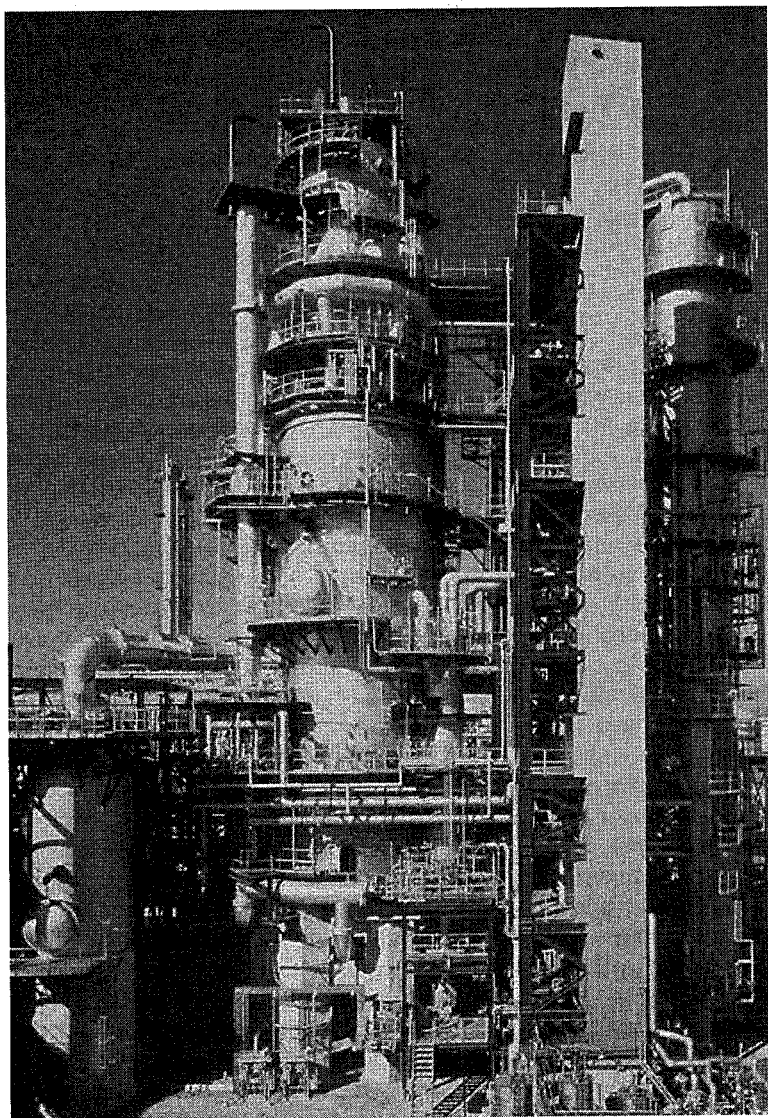


Рис. 3.1.1. Установка FCC Orthoflow компании KBR

## СЫРЬЁ

Современные установки FCC способны перерабатывать широкий ассортимент сырья. Данный факт говорит в пользу FCC как одного из самых гибких из применяемых в настоящее время процессов переработки. Примерами распространенных видов дистиллятного сырья для обычных установок FCC являются:

- атмосферные газойли;
- вакуумные газойли;
- газойли коксования;

- газойли термического крекинга;
- нефть, деасфальтированная растворителями;
- экстракт с маслблока;
- нижний продукт (остаток) установок гидрокрекинга.

Установка *FCC* остатков (*RFCC*) перерабатывает сырьё с коксуюмостью по Конрадсону и содержанием металлических примесей, таких как атмосферные остатки или смеси вакуумных остатков и газойлей. В зависимости от коксуюмости и содержания металлических примесей (никель и ванадий), это сырьё до подачи в процесс может быть гидроочищено либо деасфальтировано. Гидроочистка и деасфальтизация снижают уровень коксуюмости и содержание металлов в сырьё, уменьшая коксообразование и деактивацию катализатора.

## ПРОДУКТЫ

К типичным продуктам процессов *FCC* и *RFCC* относятся:

- топливный газ (этан и более легкие углеводороды);
- сжиженный нефтяной газ (СНГ)  $C_3$  и  $C_4$ ;
- бензин;
- легкий (рециркулирующий) газойль (ЛГ);
- нижний продукт колонны фракционирования (тяжелый газойль);
- кокс (выжигается в регенераторе);
- сероводород (при очистке газа амином).

Хотя наиболее желательным продуктом этих установок является бензин, конструкцию и рабочие параметры можно изменить так, чтобы достичь максимального выхода других продуктов. Тримя основными вариантами работы *FCC* являются режимы, направленные: 1) на максимальное производство бензина; 2) максимальное производство ЛГ и 3) максимальное производство легких газообразных олефинов. Ниже эти режимы рассматриваются подробнее.

### Режим максимального выхода бензина

Этот режим характеризуется промежуточными температурами крекинга (от 510 до 540 °C), высокой активностью катализатора и высоким соотношением катализатор/сырьё. Рециркуляция обычно не применяется, так как глубина превращения после одного прохода через реактор уже достаточно высока. Для максимального выхода бензина необходимы эффективная система инжекции сырья, райзер с кратковременным контактом, а также действенная система разделения потока из райзера, чтобы максимально повысить селективность реакций крекинга по бензину и предотвратить вторичные реакции расщепления паров бензина после выхода из райзера.

### Режим максимального выхода средних дистиллятов

Режим максимального выхода средних дистиллятов — это режим пониженной интенсивности реакций крекинга, когда глубина превращения при первом проходе поддерживается на низком уровне, чтобы ограничить вторичный крекинг ЛГ, образующегося при первоначальном крекинге. Интенсивность снижается путем уменьшения температуры на выходе из райзера (ниже 510 °C), а также кратности (соотношения) катализатор/сырьё. Последнее часто достигается использованием подогревателя прямого нагрева, кото-

рый значительно повышает температуру сырья. Иногда дополнительно снижают активность катализатора, уменьшая скорость добавления свежего катализатора или снижая его активность. Так как при пониженной интенсивности крекинга значительная часть сырья остается непревращенной за один проход через реактор, тяжелый (рецикловый) газойль (ТГ) как малоценный продукт возвращается в реактор для снижения выхода. Чтобы максимизировать выход средних дистиллятов, установки дистилляции сырой нефти, с которых поступает сырьё для крекинга, должны работать в режиме минимального выхода средних дистиллятов, так как на установке *FCC* эти компоненты ухудшаются или преобразуются в бензин и более легкие продукты. Кроме того, КК бензина крекинга снижают до минимума в пределах ограничений, налагаемых температурой вспышки средних дистиллятов, смещая выход в сторону ЛГ.

Если требуется повысить октановое число бензина или увеличить выход СНГ при одновременной максимизации выхода ЛГ, можно применять каталитические добавки, содержащие *ZSM-5*. Они избирательно расщепляют линейные молекулы в интервале кипения бензина, увеличивая исследовательское и моторное октановые числа, снижая выход бензина и повышая выход СНГ, содержащего углеводороды  $C_3$  и  $C_4$ . Также несколько снижается выход ЛГ.

### Режим максимального выхода легких олефинов

Выход пропилена и бутиленов можно сделать больше, чем в режиме максимального выхода бензина, если поднять температуру в райзере выше  $540\text{ }^{\circ}\text{C}$  и применять каталитические добавки, содержащие *ZSM-5*. Установка *FCC* может быть специально спроектирована для максимального производства этилена путем интеграции в нее технологии *MAXOFIN*, подробное описание которой можно найти в следующем разделе. Если выход пропилена в обычных установках *FCC* составляет, как правило, 6 %масс. или менее, то включение процесса *MAXOFIN* увеличивает этот показатель до 20 и более %масс., даже если речь идет об обычном сырье крекинга. Выход пропилена по сравнению с обычными установками *FCC* повышается путем применения каталитической добавки *MAXOFIN-3* и патентованного оборудования, в том числе второго райзера, предназначенного для крекирования избыточного количества бензиновых фракций и углеводородов  $C_4$  в дополнительное количество легких олефинов. Данные табл. 3.1.1 демонстрируют гибкость выхода продуктов в процессе *FCC MAXOFIN* — от максимального выхода пропилена до традиционного максимального выхода бензина.

## ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА

Установку *FCC* можно разделить на несколько главных секций: конвертера, дымового газа, секцию главной фракционирующей колонны и установку улавливания паров (УУП). Ассортимент продуктов, степень их фракционирования, линия обработки дымовых газов и некоторые другие аспекты процесса меняются от установки к установке и зависят от конкретных задач. В последующих подразделах дается более подробное описание конвертера, линии переработки дымового газа, главной фракционирующей колонны и УУП.

### Конвертер

Конвертер установки *FCC Orthoflow* компании *KBR* (рис. 3.1.2) состоит из райзера, разделителя с циклонами, отпарной секции и регенератора с непрерывной циркуляцией

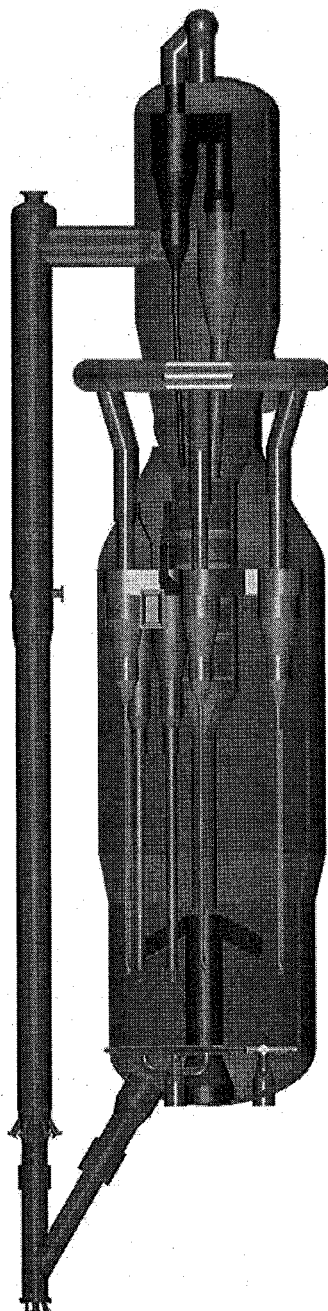
Таблица 3.1.1. Выход продуктов и рабочие условия процесса FCC MAXOFIN

Наименование	Режим работы	
	Максимальный выход пропилена	Производство традиционных топлив
Сырьё	Вакуумные газойли нефти сорта <i>Minas</i> (Индонезия) и рециркулят легких бензиновых фракций	Вакуумные газойли нефти сорта <i>Minas</i>
Катализатор	FCC + ZSM-5	FCC
Конструкция реактора	Сдвоенный райзер	Одинарный райзер
Температура вверху реактора, °F (°C)	1000–1100 (538–593)	1000 (538)
Выход продуктов, %масс.:		
сероводород	0,03	0,01
водород	0,91	0,12
метан и этан	6,61	2,08
этилен	4,30	0,91
пропан	5,23	3,22
пропилен	18,37	6,22
n-бутан	2,25	2,17
изобутан	8,59	7,62
бутилены	12,92	7,33
бензин	18,81	49,78
ЛГ	8,44	9,36
декантоиль	5,19	5,26
кокс	8,34	5,91

катализатора между ними по замкнутому циклу. Этимология термина *Orthoflow* (от греч. *orthos* — «прямой, ортогональный, вертикальный» и англ. *flow* — «поток») обусловлена вертикальным расположением отделителя и отпарной секции над регенератором. Такое расположение дает следующие эксплуатационные и экономические преимущества:

- практически полностью вертикальный поток катализатора в катализаторопроводах и райзерах;
- короткие катализаторопроводы для регенерированного и отработанного катализаторов, что гарантирует надежность их циркуляции;
- равномерное распределение отработанного катализатора в отпарной секции и регенераторе;
- малая общая высота конвертера;
- минимальные требования к конструкционной стали и малая занимаемая площадь.

В основание райзера подается предварительно подогретое свежее сырьё, смешанное с возвращаемыми фракциями. При контакте с горячим регенерированным катализатором сырьё испаряется и преобразуется в низкокипящие фракции (ЛГ, бензин, C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub> и сухой газ). Пары продуктов отделяются от отработанного катализатора в циклонах и через верхнюю линию поступают в главную фракционирующую колонну и УУП для охлаждения и фракционирования. Образующийся при крекинге кокс отлагается на ка-



**Рис. 3.1.2.** Конвертер *FCC Orthoflow*



тализаторе, снижая его активность. Закоксованный катализатор, отделенный от продуктов реакции в циклонах, проходит через отпарную секцию и стояк (катализаторопровод) отработанного катализатора в регенератор. Скорость выхода катализатора из стояка регулируется затвором.

В регенераторе с поверхности частиц отработанного катализатора путем выжигания горячим воздухом удаляется кокс. Воздух в воздушные распределители регенератора поступает от воздуходувки. Дымовой газ от сгорания кокса покидает регенератор через двухступенчатые циклоны, которые отделяют от него почти весь катализатор. Дымовой газ собирается в наружной накопительной камере и поступает в линию переработки дымового газа. Регенерированный катализатор возвращается через затвор в райзер, что завершает весь цикл.

### Система инъекции сырья АТОМАХ

Для транспортировки восстановленного катализатора из регенератора в райзер в конструкции установки *Orthoflow* предусмотрены вертикальный стояк, затвор и наклонные боковые катализаторопроводы.

После них катализатор поступает в головку инъекции сырья, в которую встроено несколько плоскоструйных распылительных форсунок (рис. 3.1.3). Плоские веерообразные струи обеспечивают равномерное покрытие и максимальное проникновение сырья в катализатор и исключают прохождение последнего мимо сырья в зоне инъекции. Для получения требуемой степени и формы распыла сырья при минимальных давлениях подачи применяются патентованные форсунки для инъекции сырья, известные под названием *АТОМАХ*. Горячий регенерированный катализатор испаряет сырьё, нагревая его до температуры реакции, и обеспечивает тепловой энергией реакции крекинга.

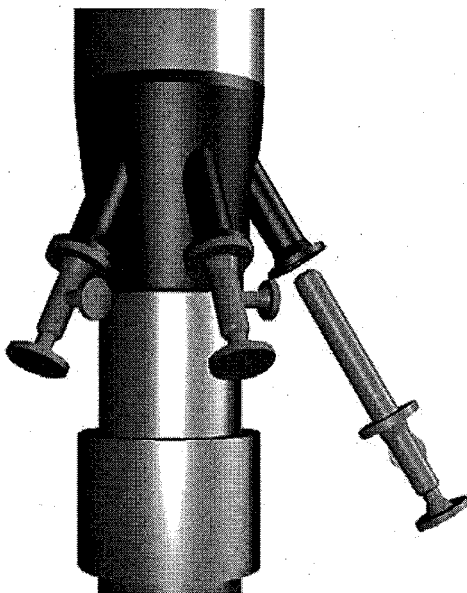


Рис. 3.1.3. Головка инъекции сырья

Реакции крекинга продолжают, пока катализатор и смесь паров поднимаются вверх по райзеру. Температура на выходе райзера контролируется затвором, который регулирует количество катализатора, поступающего в райзер.

### Охлаждение продуктов райзера

Система охлаждения райзера состоит из ряда форсунок, равномерно расположенных вокруг его верхней части. Через эти форсунки в целях быстрого снижения температуры паров в райзер впрыскивается часть сырья или фракции, возвращаемой из главной фракционирующей колонны. Теплота, необходимая для испарения сырья в райзере с охлаждением, обеспечивается повышением температуры предварительного подогрева свежего сырья или скорости циркуляции катализатора. При этом температура в основании райзера выше, чем в основании райзера без охлаждения; это улучшает испарение тяжелого сырья, повышает выход бензина, олефинов и октановое число бензина.

### Концевое оборудование райзера

Когда смесь продуктов и катализатора достигает верхней части райзера, все избирательные реакции крекинга уже завершаются. Время пребывания паров продуктов в отделителе должно быть минимальным. Это необходимо для предотвращения нежелательных реакций термического или каталитического крекинга, в ходе которых из ценных продуктов образуются сухой газ и кокс. Данные рис. 3.1.4 демонстрируют сильное влияние температуры на термический вторичный крекинг бензина и дистиллята с выходом преимущественно сухого газа.

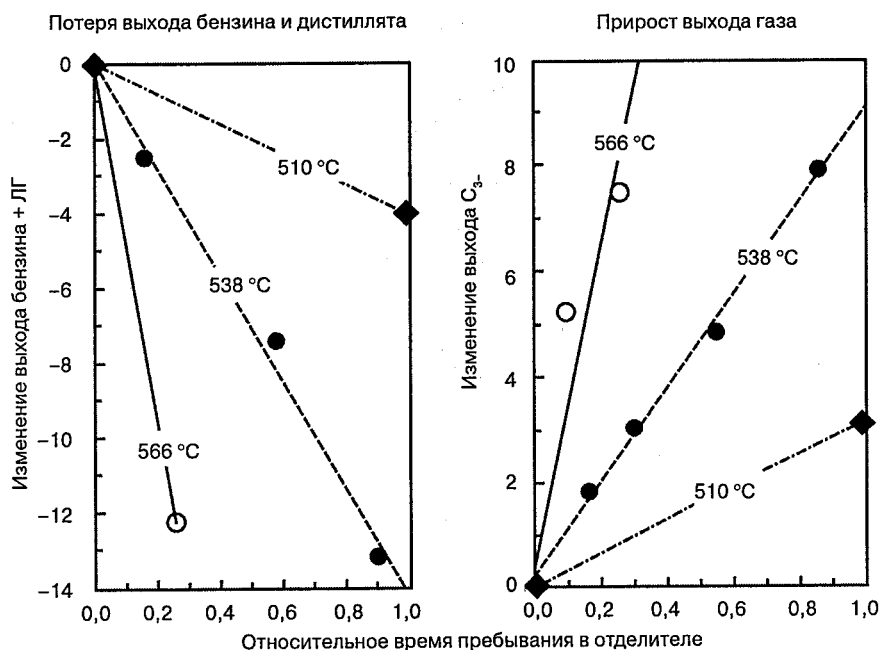
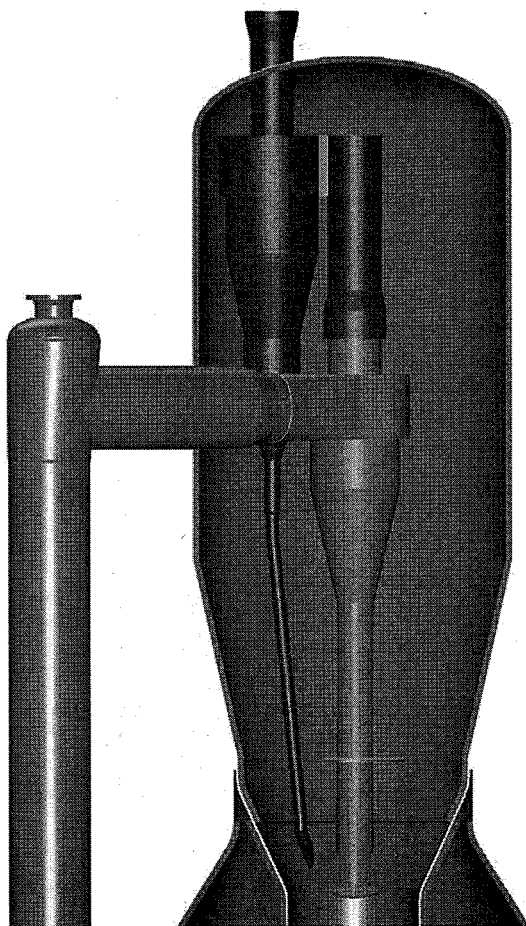


Рис. 3.1.4. Данные опытной установки, демонстрирующие влияние температуры на термический крекинг продуктов реактора FCC

Для отделения паров продуктов от катализатора при минимальном времени пребывания их в отделителе (реакторе-сепараторе) применяется закрытая система циклонов. Эта система (рис. 3.1.5) состоит из циклонов райзера, непосредственно соединенных со вторичными циклонами, которые заключены в корпус отделителя. Циклоны райзера быстро разделяют отработанный катализатор и пары продуктов, выходящие из райзера. Пары из циклонов райзера поступают прямо на вход вторичных циклонов. Быстро охлаждаясь, они проходят в главную фракционирующую колонну. Закрытая циклонная система почти полностью исключает термический крекинг вышедших из райзера продуктов, чреватый образованием сухого газа и бутадиена. Такая система крайне необходима, если райзер работает при высоких температурах (538 °С или выше), что типично для режимов максимального выхода бензина или легких олефинов.



**Рис. 3.1.5.** Закрытая циклонная система

### Процесс *FCC MAXOFIN*

Патентованный процесс *FCC MAXOFIN*, лицензируемый *KBR*, призван максимизировать выработку пропилена из обычного сырья крекинга и некоторых бензиновых фракций (рис. 3.1.6).

Кроме рециркулята легких бензиновых фракций и СНГ, райзер способен перерабатывать в дополнительное количество легких олефинов любые бензиновые фракции комплекса НПЗ (например, вырабатываемые установкой коксования). В качестве идеального для переработки в легкие олефины в рамках процесса *MAXOFIN* сырья выступают бензиновые фракции установок коксования, отличающиеся высоким содержанием олефинов. Парафинистые бензиновые фракции, например легкие бензиновые фракции прямой перегонки, также можно перерабатывать в легкие олефины на установке *MAXOFIN*, но с меньшим выходом, чем из сырья с высоким содержанием олефинов.

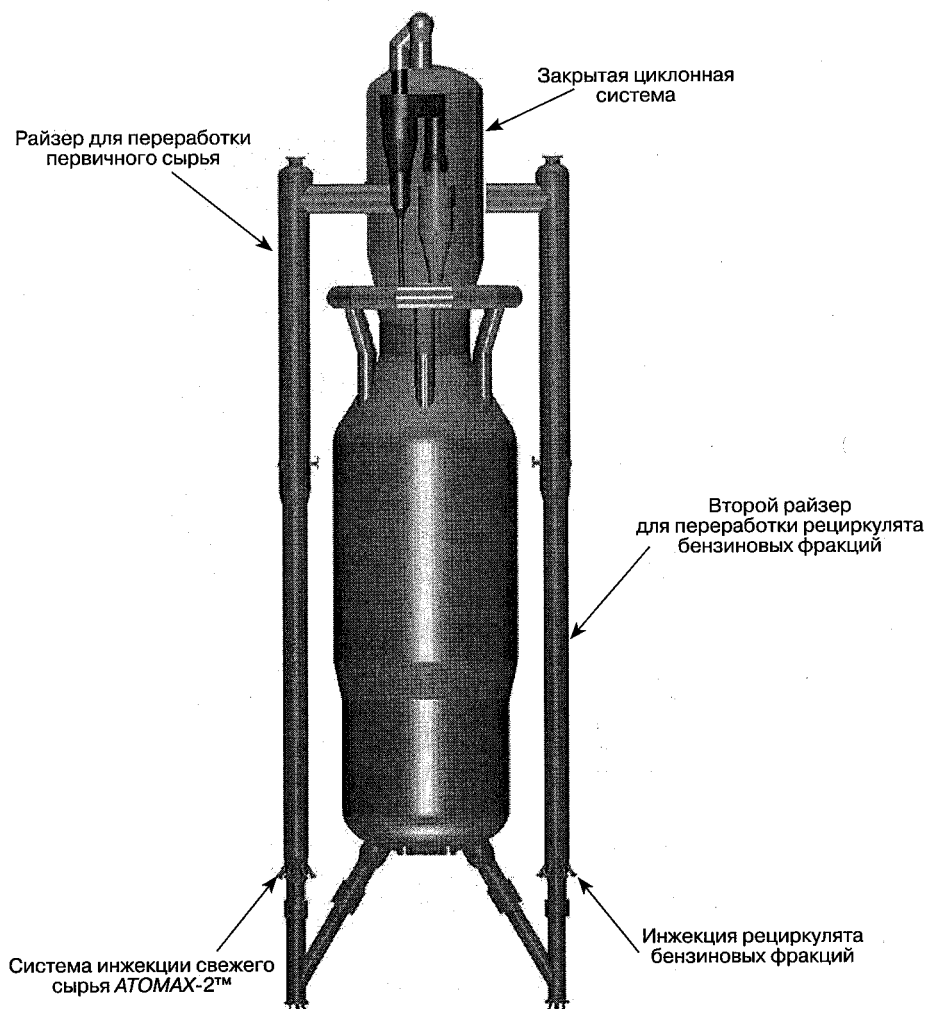


Рис. 3.1.6. Конвертер *FCC MAXOFIN*

С помощью установки *FCC MAXOFIN* можно в экономически значимых объемах производить этилен для нефтехимических нужд (правда, это возможно лишь в том случае, если поблизости есть нефтехимический завод или этиленовый трубопровод). Если обычные установки *FCC* производят менее 2 %масс. этилена, то *MAXOFIN* способна производить его до 8 %масс.

### Отпарка отработанного катализатора

Катализатор, отделенный в циклонах, опускается по соответствующим стоякам и поступает в отпарную секцию. В ней пары углеводорода, находящиеся в частицах катализатора и вокруг них, вытесняются паром в разбавленную фазу, поступающую из отделителя, что снижает унос углеводородов в регенератор отработанным катализатором. Отпарка — весьма важная часть процесса, так как она снижает температуру и расход воздуха в регенераторе, в результате чего улучшается восстановление при данной температуре в регенераторе или при недостаточной производительности воздухоподогревателя (рис. 3.1.7).

Катализатор, поступающий в отпарную секцию, контактирует с восходящим потоком пара, который подается через два парораспределителя. Большая часть паров углеводородов, увлеченных катализатором, вытесняется в верхней части отпарной секции. Затем катализатор движется вниз через ряд дисковых и кольцевых отбойников. При правиль-

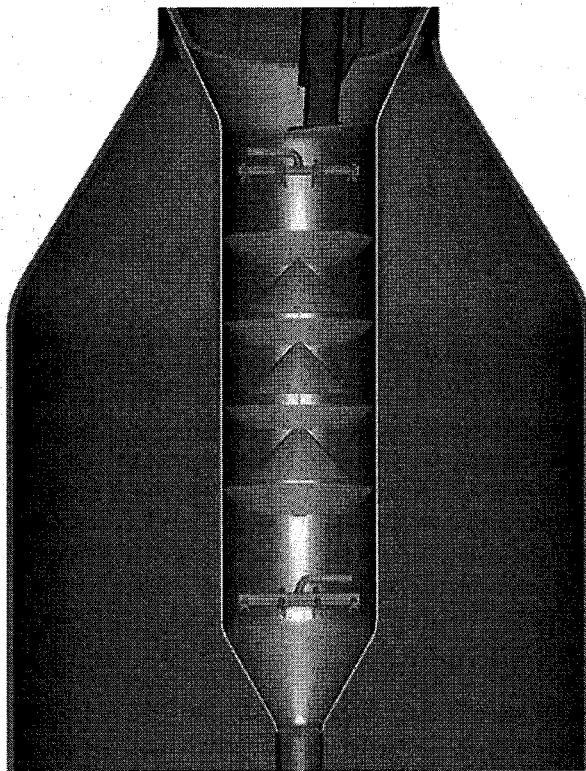


Рис. 3.1.7. Секция отпарки отработанного катализатора

ном выборе времени пребывания отработанного катализатора в отпарной секции и парциального давления пара, поступающего из расположенных ниже распределителей, углеводороды диффундируют из пор частиц катализатора в пар.

Отпаренный катализатор, практически не содержащий углеводородов, проходит в стояк, где аэрируется паром для поддержания равномерности потока. Затвор в основании стояка регулирует поток катализатора, поддерживая его уровень в отпарной секции. Затем катализатор через распределитель поступает в регенератор.

### Регенерация

В регенераторе происходит выжигание кокса горячим воздухом с поверхности катализатора, что обеспечивает потребность процесса в тепловой энергии и восстанавливает активность катализатора. Регенератор работает в режимах полного или частичного дожига CO. В циклонах регенератора происходит отделение дымового газа от катализатора.

Регенерация — ключевая часть процесса крекинга и должна происходить в среде, сохраняющей активность и избирательность катализатора.

В конвертере установки *Orthoflow* компании *KBR* это достигается применением противоточной системы регенерации (рис. 3.1.8). Отработанный катализатор подается через распределитель в верхнюю часть слоя. Воздух подается в нижнюю его часть.

Конструкция регенератора позволяет выжигать кокс в среде с низким парциальным давлением кислорода, что ограничивает начальную скорость горения. Ограничение скорости выгорания необходимо для предотвращения перегрева и разрушения частиц катализатора. Водород кокса выгорает быстрее углерода, а большая часть образующейся воды высвобождается вблизи верхней части слоя. Совокупность этих факторов сводит к минимуму деактивацию катализатора в процессе регенерации.

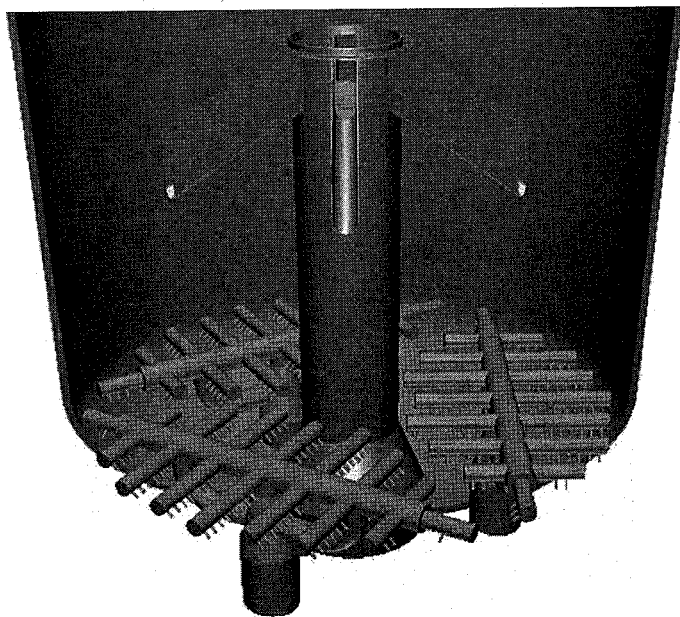
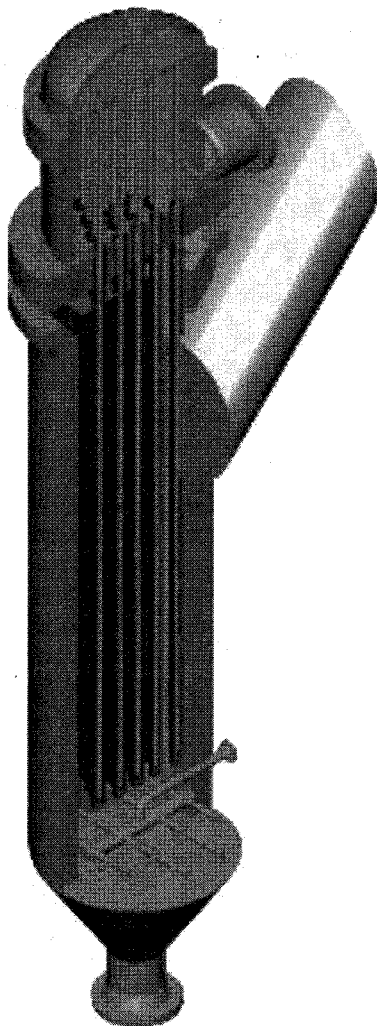


Рис. 3.1.8. Распределители воздуха и отработанного катализатора в регенераторе

Противоточный регенератор компании KBR обладает всеми достоинствами многоступенчатых регенераторов, а сверх того — простотой, экономичностью и надежностью, присущими одноступенчатому регенератору.

### Охладитель катализатора

Для экономичной переработки сырья в состав установки можно включить систему отвода теплоты регенерации. Это позволит поддерживать температуру в регенераторе и скорость циркуляции катализатора на оптимальном уровне. Необходимость в охладителе катализатора обычно возникает при переработке остаточного сырья, когда образуется повышенное количество кокса, особенно при большой глубине превращения.



**Рис. 3.1.9.** Холодильник катализатора

На рис. 3.1.9 показана система отвода теплоты из регенератора компании *KBR*. Она состоит из расположенного снаружи охладителя катализатора, который вырабатывает пар высокого давления, используя тепло, отводимое от регенерированного катализатора.

Катализатор отбирается сбоку регенератора и опускается вниз в виде плотного слоя через теплообменник с байонетными трубами. Катализатор, обволакивающий трубы, охлаждается и возвращается в регенератор. В нижнюю часть охладителя подается воздух для аэрации катализатора. Скорость циркуляции катализатора (а значит и скорость отвода тепла) регулируется задвижкой. Температура в регенераторе регулируется изменением скорости циркуляции катализатора.

Вода питания котла самотеком проходит через внутренние байонетные трубы, а вырабатываемый пар поднимается вверх по кольцевому пространству между трубами.

### Секция газов регенерации

Дымовой газ покидает регенератор через двухступенчатые циклоны и наружную накопительную камеру и поступает в линию переработки (рис. 3.1.10). Энергия дымовых газов регенератора отбирается в двух формах: в виде механической энергии в расширителе и в виде тепловой энергии путем генерации пара в охладителе дымового газа или в котле-утилизаторе с дожигом  $\text{CO}$ .

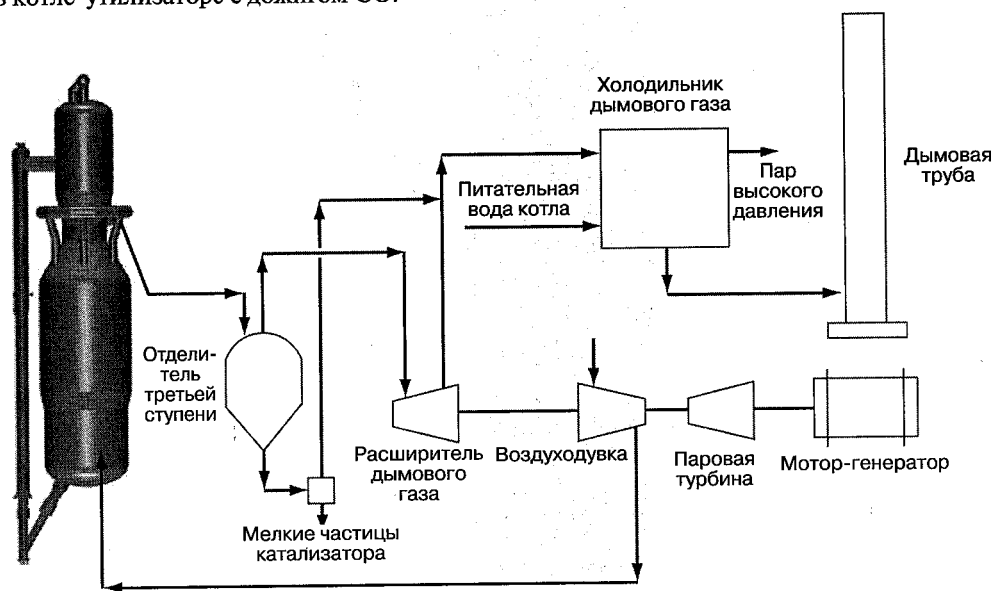


Рис. 3.1.10. Система дымового газа регенератора

### Утилизация механической энергии дымового газа

Расширитель отбирает механическую энергию дымового газа, снижая его давление. Для предотвращения чрезмерного износа лопастей расширителя перед ним устанавливается третья ступень отделителя катализатора (рис. 3.1.11). Газ из верхней части отделителя поступает в расширитель, где энергия извлекается в виде работы, совершаемой расширяющимся газом.

Необходимое давление в регенераторе обеспечивается клапаном, расположенным на входе расширителя. Снизу отделителя третьей ступени отводится небольшое количество



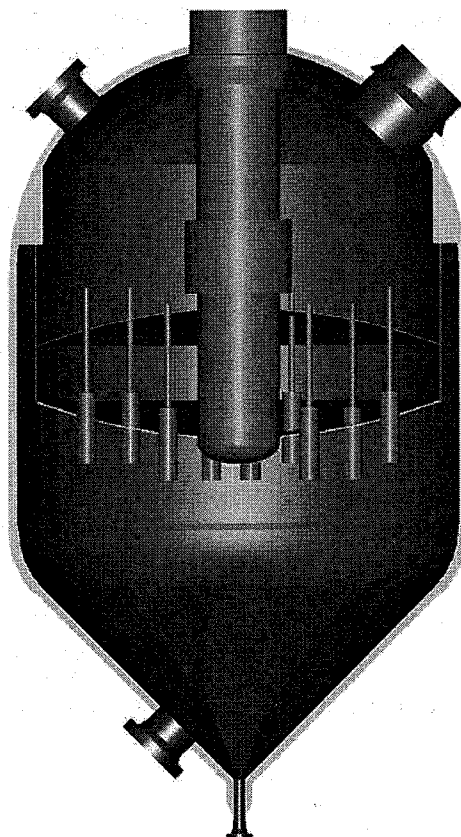


Рис. 3.1.11. Отделитель третьей ступени *CycloFines*

газа с наибольшим содержанием катализатора и соединяется с основным потоком газа после расширителя.

Расширитель можно использовать для привода воздуходувки. Воздуходувка может получать привод и от автономного электродвигателя или паровой турбины: тогда расширитель используется лишь для выработки электроэнергии. Если расширитель соединен с воздуходувкой, необходим мотор-генератор для уравнивания мощности расширителя и мощности, потребляемой воздуходувкой, а также вспомогательная паровая турбина для запуска. Паровая турбина может быть рассчитана на непрерывную работу и является экономичным способом утилизации избыточного пара. Альтернативой этому может служить установка турбины с выхлопом в атмосферу, применяемой лишь для запуска и требующей меньше затрат.

### Утилизация тепловой энергии дымового газа

Дымовой газ из расширителя поступает в охладитель, где его тепловая энергия используется для выработки перегретого пара. Если установка проектируется для работы с частичным дожигом  $\text{CO}$ , вместо холодильника может быть установлен котел для дожига  $\text{CO}$  (котел-утилизатор). Затем газы поступают в дымовую трубу. В некоторых случаях,

в зависимости от местных экологических требований к содержанию  $\text{SO}_x$  и уровня выброса твердых частиц, устанавливаются также скруббер  $\text{SO}_x$  или электростатический фильтр.

### Главная фракционирующая колонна

Технологическими задачами главной фракционирующей колонны являются:

- конденсация перегретых продуктов конвертера для получения жидких углеводородных продуктов;
- обеспечение некоторой степени фракционирования боковых погонов;
- рекуперация тепловой энергии, содержащейся в перегретых продуктах конвертера.

Технологическая схема секции главной фракционирующей колонны показана на рис. 3.1.12.

В главной фракционирующей колонне происходит конденсация перегретых продуктов конвертера с образованием влажного газа и нестабильного бензина из верхнего продукта, ЛГ из нижнего продукта отпарной колонны ЛГ и кубового продукта внизу главной фракционирующей колонны. Тяжелые бензиновые фракции из главной фракционирующей колонны используются как абсорбент во вторичном абсорбере УУП. Рециркулят нижнего продукта фракционирующей колонны и ТГ конденсируется и отправляется в конвертер *RFCC*.

Теплота, высвобождаемая при конденсации продуктов конвертера, используется для предварительного подогрева свежего сырья, подогрева отгонной колонны и дебутанизатора на УУП и для выработки пара высокого давления. Часть тепловой энергии, которая не может быть утилизирована, в конечном счете передается в охлаждающую воду.

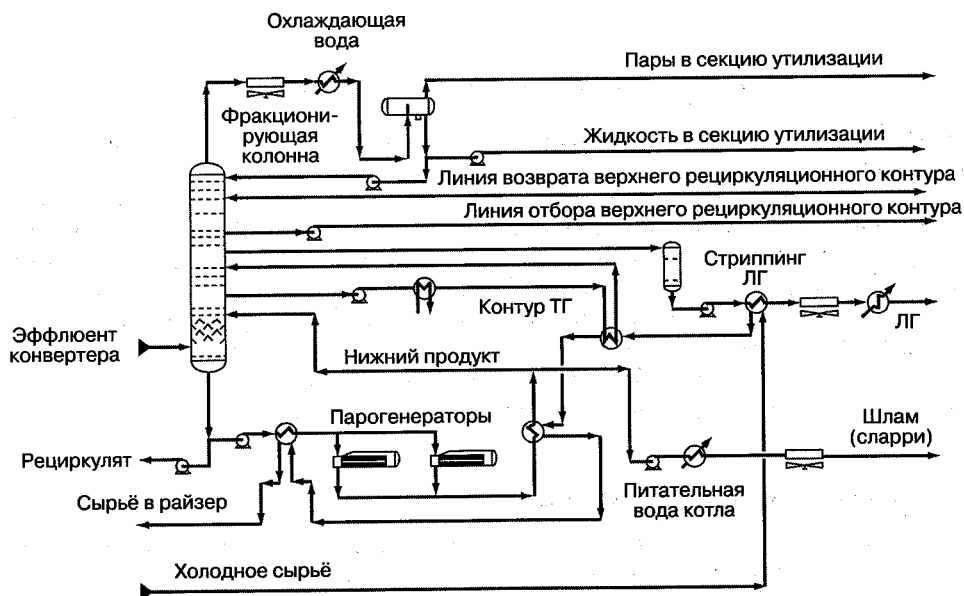


Рис. 3.1.12. Главная фракционирующая колонна

### **Верхний продукт фракционирующей колонны**

Парообразный верхний продукт фракционирующей колонны, состоящий из влажного газа, нестабильного бензина и небольшого количества флегмы, поступает в воздушный, а затем в концевой холодильник и далее в разделительную емкость. Влажный газ подается во всасывающую линию компрессора низкого давления секции улавливания паров. Нестабильный бензин откачивается вверх первичного абсорбера в качестве абсорбента.

### **Рециркуляция тяжелых бензиновых фракций**

Между точками отбора ЛГ и тяжелых бензиновых фракций во фракционирующей колонне расположены несколько тарелок. Требуемое соотношение между ЛГ и нестабильным бензином достигается принудительным орошением (верхним и промежуточным) этих тарелок.

Из фракции, возвращаемой из вторичного абсорбера секции утилизации во фракционирующую колонну, выделяются значительные количества  $C_4-C_5$ , которые отбираются вместе с потоком верхнего продукта. Более легкие компоненты, извлеченные во вторичном абсорбере, циркулируют между секцией улавливания паров и фракционирующей колонной.

### **Легкий газойль**

Легкий газойль отбирается из фракционирующей колонны и самотеком поступает на верхнюю тарелку отпарной колонны. Для отгонки легких фракций из ЛГ в целях повышения его температуры вспышки используется пар. Легкий газойль после отгонки легких фракций прокачивается через теплообменник, воздушный и водяной холодильники и выводится с установки.

### **Циркуляция тяжелого газойля**

Фракция ТГ охлаждается нижним продуктом дебутанизатора секции утилизации паров, а затем свежим сырьем и возвращается в колонну в виде циркуляционного орошения.

### **Циркуляция нижнего продукта фракционирующей колонны**

Через форсунку, расположенную над парораспределителем нижнего продукта, в колонну поступает смесь продуктов конвертера, состоящая из углеводородных газов, паров продуктов реакции, водяных паров, инертных газов и небольшого количества унесенных мелких частиц катализатора. Смесь охлаждается и отделяется от частиц катализатора путем циркуляции охлажденного нижнего продукта колонны через отбойную секцию, находящуюся выше форсунки инъекции сырья.

Тепло, отводимое от циркулирующего нижнего продукта, при необходимости используется для выработки пара в парогенераторах с параллельными котлами и для предварительного подогрева свежего сырья. Балансовое количество сларри-продукта отбирается в точке, расположенной после теплообменников предварительного подогрева сырья, и после охлаждения в предварительном подогревателе питательной воды котлов и воздушном холодильнике выводится с установки.

### **Система предварительного подогрева свежего сырья**

Назначение этой системы — подогрев до необходимой температуры сырья, подаваемого в конвертер установки, без применения печи. Свежее сырьё может быть получено из

нескольких источников. Для подогрева до нужной температуры оно прокачивается через различные теплообменники, расположенные в секции главной фракционирующей колонны.

### Установка улавливания паров

Установка состоит из компрессора влажного газа, первичного и вторичного абсорберов, дебутанизатора. В нее подаются влажный газ и нестабильный бензин.

Установка улавливания паров выполняет следующие задачи:

- отвод фракции  $C_2$  и более легких компонентов в систему топливного газа;
- извлечение  $C_3$  и  $C_4$  требуемой чистоты;
- получение дебутанизованного (стабильного) товарного бензина с требуемой упругостью паров.

Технологическая схема типичной УУП показана на рис. 3.1.13.

В зависимости от необходимого числа продуктов и требуемой четкости разделения в состав секции могут быть включены дополнительные колонны фракционирования. В их число часто входят депропанизатор для разделения  $C_3$  и  $C_4$  СНГ, а также колонны разделения пропан-пропиленовой фракции и разделения бензина на легкий и тяжелый.

### Компримирование влажного газа

Влажный газ из верхней емкости фракционирующей колонны поступает на вход двухступенчатого центробежного компрессора. Углеводородная жидкость со ступени низкого давления и газ со ступени высокого давления охлаждаются в воздушном конденсаторе-холодильнике, соединяются с потоком жидкости из первичного абсорбера и верхними парами отпарной колонны. Перед подачей в сепаратор высокого давления комбинированный двухфазный поток охлаждается в концевом холодильнике высокого давления.

### Отпарная колонна первичного абсорбера

На верхнюю тарелку колонны подается жидкость из сепаратора высокого давления. Эта колонна необходима для отгонки  $C_2$ -углеводородов и более легких компонентов из продукта, подаваемого в дебутанизатор, то есть для контроля содержания  $C_2$  в товарном СНГ  $C_3/C_4$ . Отогнанные углеводороды отводятся в первичный абсорбер. С низа колонны отбираются абсорбированные углеводороды  $C_3$  и более тяжелые продукты.

### Первичный абсорбер

В точку под нижней тарелкой абсорбера подаются пары из сепаратора высокого давления. Нестабильный бензин из фракционирующей колонны и дополнительное количество абсорбента (стабильный бензин) с низа дебутанизатора соединяются и подаются на верхнюю тарелку абсорбера. Эта комбинированная жидкость абсорбирует из пара высокого давления углеводороды  $C_3$  и выше.

### Вторичный абсорбер

Пары первичного абсорбера содержат некоторое количество  $C_4$ ,  $C_3$  и бензиновых компонентов, которые поглощаются во вторичном абсорбере тяжелыми бензиновыми фракциями (абсорбент), поступающими из фракционирующей колонны.

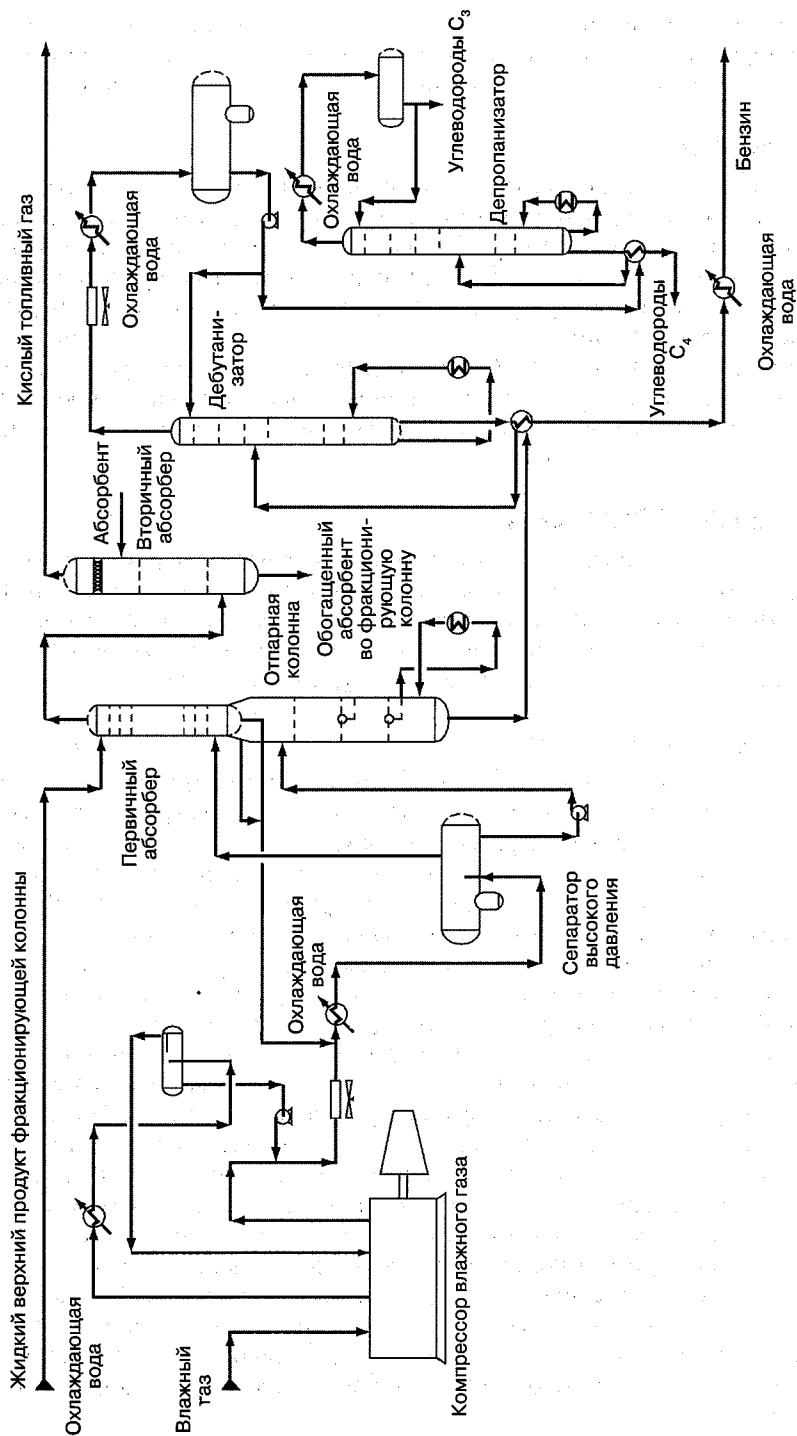


Рис. 3.1.13. УУП

Абсорбент, обогащенный извлеченными компонентами, возвращается в главную фракционирующую колонну. Неочищенный топливный газ с верха вторичного абсорбера поступает в секцию аминовой очистки, а затем в систему топливного газа.

### Дебутанизатор

Жидкость с низа отпарной колонны первичного абсорбера охлаждается стабильным бензином и поступает дебутанизатор. Последний необходим для получения товарного бензина с требуемой упругостью паров, а также продуктов  $C_3/C_4$ , содержащих минимальное количество компонентов  $C_5$ . Ребойлер дебутанизатора подогревается путем теплообмена с ТГ. Верхний продукт дебутанизатора конденсируется в аппаратах воздушного и водяного охлаждения.

Сжиженный нефтяной газ  $C_3/C_4$  с верха дебутанизатора подается в секцию аминовой и щелочной очистки, а затем откачивается в емкость товарного продукта. Нижний продукт — дебутанизованный бензин — охлаждается, защелачивается и откачивается в емкость.

## ПАРАМЕТРЫ ПРОЦЕССА

Существует большое число эксплуатационных и проектных параметров, которые можно использовать для адаптации установки к различным сырью и целям эксплуатации. К эксплуатационным относятся те параметры, которые можно изменять на работающей установке в целях оптимизации производительности процесса. Решения же по проектным параметрам должны приниматься до сооружения установки.

### Эксплуатационные параметры

Главным классификационным признаком для эксплуатационных параметров процесса FCC выступает категория «зависимости». Например, температура в регенераторе и скорость циркуляции катализатора рассматриваются как зависимые параметры, поскольку оператор не располагает средствами прямого воздействия на них. К независимым относятся те параметры, которыми оператор может управлять непосредственно: например, это температура на выходе из райзера или скорость рециркуляции.

К зависимым эксплуатационным параметрам, которые могут оказаться полезными при рассмотрении других, относятся глубина превращения и соотношение катализатор/сырьё. Глубина превращения (или конверсия) — это та степень, в которой сырьё при переработке в процессе крекинга расщепляется до более легких продуктов и кокса. Она определяется как 100% минус объемный процент выхода ЛГ и более тяжелых жидких продуктов. Как правило, при увеличении глубины превращения выход СНГ, сухого газа и кокса растет, а выход ЛГ и нижнего продукта фракционирующей колонны снижается; выход бензина растет, снижается или не изменяется в зависимости от конкретной ситуации.

Соотношение катализатор/сырьё (кратность циркуляции катализатора) — это отношение массовой скорости циркуляции катализатора к массовой скорости подачи сырья. При постоянной скорости подачи сырья соотношение катализатор/сырьё изменяется пропорционально изменению скорости циркуляции катализатора. При постоянной температуре в райзере глубина превращения растет при увеличении соотношения катализатор/сырьё, так как контакт между сырьем и катализатором становится интенсивнее.

Ниже рассматриваются независимые эксплуатационные параметры, имеющие важное значение:

- температура в райзере;
- скорости рециркуляции;
- температура предварительного подогрева сырья;
- скорость подачи свежего сырья;
- скорость подачи добавочного катализатора;
- КК бензина.

**Температура в райзере.** Когда необходимо повысить температуру в райзере, затвор, регулирующий скорость циркуляции регенерированного катализатора, увеличивает ее настолько, чтобы достичь требуемой температуры на выходе райзера. Температура в регенераторе при этом также возрастет вследствие повышения температуры катализатора, возвращаемого в регенератор, и усиления отложения кокса на катализаторе. После достижения установившегося режима скорость циркуляции катализатора и температура в регенераторе окажутся выше, чем при прежней температуре в райзере. Повышение температуры в райзере и скорости циркуляции катализатора (а значит и соотношения катализатор/сырьё) приводит к увеличению глубины превращения.

По сравнению с другими способами увеличения глубины превращения, повышение температуры в райзере дает наибольший прирост выхода сухого газа и  $C_3$ , но меньший прирост выхода кокса. Это делает повышение температуры в райзере целесообразным способом увеличения глубины превращения, когда воздушодувка работает вблизи предела производительности, но имеется некоторый резерв по переработке газа.

Повышение температуры в райзере также значительно увеличивает октановое число бензина. Прирост октанового числа составляет примерно  $1(ОЧи + ОЧм) / 2$  на каждые  $15^\circ\text{C}$  прироста температуры в райзере; однако по достижении определенной температуры выход бензина начинает снижаться. Вследствие октанового эффекта работа в режиме повышенной температуры в райзере зачастую улучшает экономические показатели.

**Скорости рециркуляции.** Если есть резерв по выжиганию кокса, ТГ и шлам (*slurry*) из главной фракционирующей колонны могут быть возвращены в райзер для увеличения глубины превращения или температуры в регенераторе. Так как повышенный выход кокса и газа при этом будет скорее следствием крекинга ТГ и шлама, чем повышенной скорости подачи сырья, то при рециркуляции этих продуктов температура в регенераторе и выход газа существенно возрастут. Возврат шлама в райзер представляет собой эффективный способ повышения температуры в регенераторе в случаях, когда это необходимо. Если возможности по переработке газа ограничены, возврат ТГ или шлама потребует снижения температуры в райзере, что приведет к уменьшению октанового числа бензина; снизится также и глубина превращения.

Эксплуатация установки с возвратом ТГ или шлама и одновременным снижением температуры в райзере практикуется в том случае, если целью является максимальный выход ЛГ. Эта цель достигается благодаря тому, что при низкой температуре в райзере уменьшается количество продуктов в интервале кипения ЛГ, расщепляемых до бензина и более легких продуктов, а возврат ТГ обеспечивает определенную глубину их превращения в ЛГ.

Иногда рециркуляция шлама применяется для возврата в конвертер унесенного катализатора. Чаще всего это делается при чрезмерном уносе последнего из реактора.

**Температура предварительного подогрева сырья.** Снижение температуры подаваемого в райзер сырья увеличивает скорость циркуляции катализатора, требуемую для достижения заданной температуры на выходе из райзера. Увеличение скорости циркуляции ка-

тализатора (а значит и соотношения катализатор/сырьё, то есть кратность циркуляции катализатора) вызывает увеличение глубины превращения сырья. Увеличение конверсии посредством снижения температуры его предварительного подогрева дает, по сравнению со способом повышения температуры на выходе из райзера, больший прирост выхода кокса, но меньший — выхода углеводородов  $C_3$ , сухого газа и октанового числа бензина. Температура предварительного подогрева сырья оказывает большое влияние на выход кокса потому, что при уменьшении тепловой энергии, приносимой сырьем в райзер, от циркулирующего катализатора должно поступать больше теплоты, чтобы удовлетворить потребность райзера в тепловой энергии.

Если установка работает близко к предельно допустимой величине выхода сухого газа или углеводородов  $C_3$ , но имеет резерв по выжигу кокса, снижение температуры предварительного подогрева сырья часто является наилучшим способом увеличения глубины его превращения. И наоборот, если производительность воздушной подушки ограничена, но есть резерв по выходу легких фракций, то увеличение температуры предварительного подогрева сырья (и повышенная температура в райзере) часто является предпочтительным режимом эксплуатации.

В большинстве случаев снижение температуры предварительного подогрева приводит к снижению и температуры в регенераторе, так как прирост выхода кокса, обусловленный повышением скорости циркуляции катализатора, недостаточен для покрытия возросшей потребности реактора в тепловой энергии. В некоторых случаях температура в регенераторе может, наоборот, возрасти. Это бывает, если температура предварительного подогрева сырья снижается настолько, что ухудшается испарение сырья в райзере или если падает эффективность отпарки катализатора из-за повышенной скорости его циркуляции.

**Скорость подачи свежего сырья.** Если скорость подачи сырья в райзер увеличивается, обычно приходится регулировать другие независимые эксплуатационные параметры, с тем чтобы снизить глубину превращения и оставаться в пределах таких ограничений, как производительность воздушной подушки, достижимая скорость циркуляции катализатора, производительность газового компрессора и пропускная способность оборудования по олефинам  $C_3$  и  $C_4$ . Изменения в выходе и качестве продукта, связанные со снижением глубины превращения, зависят главным образом от изменений остальных независимых параметров. Ввиду прибыли, приносимой каждой единицей переработанного сырья, скорость его подачи с экономической точки зрения представляет собой очень важный эксплуатационный параметр.

**Скорость подачи добавочного катализатора.** Каждый день на установку FCC подается несколько тонн свежего катализатора. Для поддержания постоянного объема последнего отработанный катализатор периодически выводится с установки. Увеличение скорости добавления свежего катализатора означает, что с установки будет отбираться более активный катализатор, поскольку со временем снижаются как среднее время пребывания катализатора, так и содержание в нём загрязняющих примесей (Ni, V и Na).

При постоянстве других независимых параметров эксплуатации повышение скорости подачи свежего катализатора вызывает увеличение глубины превращения сырья и прирост количества кокса, отлагающегося на катализаторе за каждый проход через райзер. Для сохранения баланса между тепловыми потребностями процесса и теплотой, выделяющейся при выжиге кокса, по мере роста активности катализатора увеличивается температура в регенераторе, а скорость циркуляции катализатора, напротив, снижается. С ростом активности глубина превращения сырья обычно увеличивается, так как влияние этого роста перевешивает эффект снижения скорости циркуляции.



Случается, что для поддержания глубины превращения на постоянном уровне при возросшей активности катализатора изменяют температуру в райзере или температуру предварительного подогрева сырья. Это приводит к снижению выхода кокса и сухого газа. Данное обстоятельство делает целесообразным увеличение активности катализатора в случаях, когда производительность воздушодувки или газового компрессора являются ограничивающим фактором, но допускается определенное повышение температуры в регенераторе. (Обычно температура в регенераторе ограничена величиной около 720 °С по соображениям сохранения активности катализатора.) Если приходится снижать температуру в райзере, чтобы оставаться в пределах температурных ограничений регенератора, то прироста глубины превращения не будет.

**Конец кипения бензина.** Для существенного сдвига соотношения между выходом бензина и ЛГ в структуре выхода с сохранением качества обоих продуктов в допустимых пределах можно изменить границу разделения фракций бензина и ЛГ. Изменение границы разделения может существенно повлиять на октановое число бензина и содержание серы. Снижение границы разделения приводит к снижению содержания серы и, как правило, к повышению октанового числа, но выход бензина при этом, конечно, снижается.

### Проектные параметры

Есть несколько проектных параметров, позволяющих адаптировать конструкцию установки FCC под конкретные потребности. Ниже рассматриваются следующие из них:

- скорость подачи пара для диспергирования сырья;
- режим выжига кокса в регенераторе;
- отвод тепла из регенератора;
- давление в циклонном сепараторе и регенераторе;
- температура сырья.

**Скорость подачи пара для диспергирования сырья.** Проектная скорость подачи пара для диспергирования сырья влияет на размеры инжекционных форсунок, поэтому скорость подачи пара является как проектным, так и эксплуатационным параметром. Проектную скорость подачи пара обычно выбирают в интервале от 2 до 5 %масс. от скорости подачи сырья в зависимости от качества последнего. Меньшие значения обычно выбирают для вакуумных газойлей, тогда как значения вблизи верхней границы интервала больше всего подходят для высококипящих трудноиспаряемых остатков. После выбора конструкции форсунок указывают интервал скоростей подачи пара, рекомендуемый для оптимальной работы установки.

**Режим сжигания в регенераторе.** Регенерация при недостатке кислорода (частичный выжиг CO) больше всего подходит при переработке тяжелых остатков, когда теплоотдача регенератора и расход воздуха велики из-за повышенного выхода кокса. Кроме того, при высоком содержании ванадия в катализаторе регенерация при недостатке кислорода способствует сохранению активности катализатора благодаря малой подвижности ванадия при таких условиях. Поэтому на новых установках, предназначенных для переработки тяжелых остатков, при высоком содержании ванадия в катализаторе предпочтительна регенерация в условиях недостатка кислорода.

С другой стороны, при переработке газойлей и качественных остатков полное сжигание CO целесообразнее ввиду простоты его осуществления. Ниже перечислены прочие факторы, влияющие на выбор режима сжигания кокса.

- Установка, рассчитанная на регенерацию при недостатке кислорода, должна быть оснащена котлом — утилизатором CO для снижения его выбросов до экологически

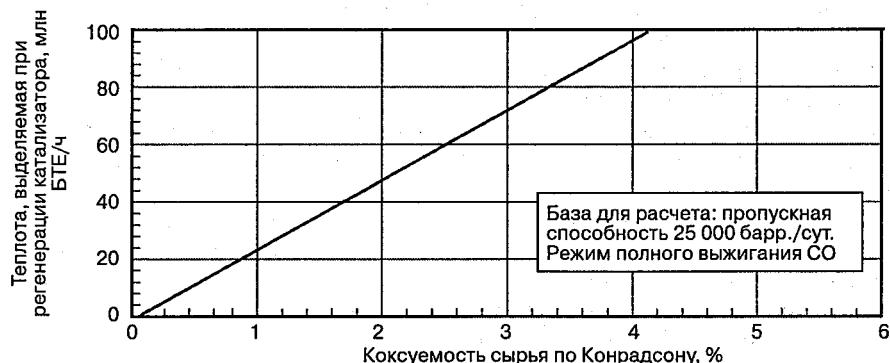
безопасных уровней. При его наличии установка *FCC Orthoflow* может эксплуатироваться также в режиме полного сжигания CO; котел-утилизатор в таком случае служит для использования тепловой энергии дымовых газов.

- При регенерации с недостатком кислорода капитальные затраты на установку снижаются благодаря уменьшению размеров регенератора, воздухоудвки и системы переработки дымового газа.
- Регенерация при недостатке кислорода дает возможность увеличить выработку пара благодаря дожигу CO в котле-утилизаторе.
- В некоторых случаях, когда установка рассчитана на эксплуатацию в режиме регенерации при недостатке кислорода, появляется возможность отказаться от систем отвода тепла из регенератора, таких как охладители катализатора.
- В некоторых случаях полное сжигание CO позволяет работать с меньшим выходом кокса и повышенным — жидких продуктов.
- При полном сжигании CO снижается уровень выбросов  $SO_x$ , так как скорость выгорания кокса меньше, а каталитические добавки, снижающие образование  $SO_x$ , более эффективны при повышенном уровне кислорода в регенераторе.

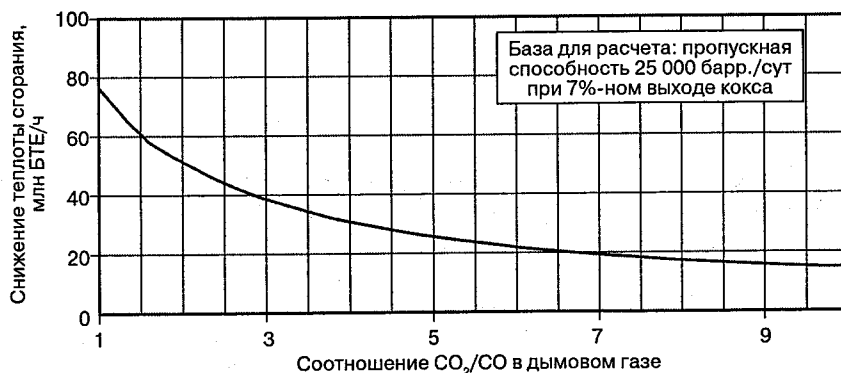
**Отвод тепла из регенератора.** Для минимальной деактивации катализатора и удержания температуры в регенераторе в интервале, оптимизирующем соотношение катализатор/сырьё, может потребоваться (в зависимости от сырья, требуемой глубины превращения и режима сжигания в регенераторе) система отвода тепла из регенератора. Для контроля теплового баланса *KBR* применяет наружные охладители катализатора в плотной фазе, максимально надежные и гибкие в эксплуатации.

На рис. 3.1.14 показана зависимость теплоты, выделяющейся при регенерации катализатора, от коксующести сырья по Конрадсону. Прямой отвод тепла из регенератора — всего лишь один из способов контроля теплового баланса установки. На этот баланс может влиять и другой проектный параметр — соотношение  $CO_2/CO$  в дымовом газе (рис. 3.1.15).

**Давление в циклонном отделителе и регенераторе.** Для обеспечения требуемого перепада давлений в затворах, регулирующих скорости циркуляции отработанного и регенерированного катализаторов, в проекте конвертера установки *Orthoflow* компании *KBR* предусматривается давление в регенераторе на 7–10 фунт/дюйм<sup>2</sup> (0,5–0,7 кг/см<sup>2</sup>) выше,



**Рис. 3.1.14.** Влияние коксующести сырья по Конрадсону на скорость теплоотдачи при регенерации катализатора (1 БТЕ = 0,252 ккал)



**Рис. 3.1.15.** Влияние состава дымового газа на скорость теплоотдачи при регенерации катализатора (1 БТЕ = 0,252 ккал)

чем в циклонном отделителе. Проектировщик может задавать и полное рабочее давление в системе. Меньшие рабочие давления благоприятствуют избирательности структуры выхода продукта, улучшению показателей работы секции отпарки отработанного катализатора и снижению мощности, потребляемой воздушодувкой, но эти преимущества сопровождаются увеличением требуемых размеров технологических аппаратов, а значит и более высокими капитальными затратами.

Кроме того, экономические показатели работы расширителей дымового газа улучшаются с ростом рабочего давления в регенераторе. Вместе в тем сравнительный экономический анализ конструкций с высоким и с низким давлением показывает, что капиталовложения в установку низкого давления наиболее целесообразны даже с учетом расширителей дымового газа.

**Температура сырья.** Проектная температура сырья во многом определяет как конструкцию системы предварительного подогрева, так и необходимость в подогревателе прямого нагрева. Типичная конструкция современных установок FCC, за исключением рассчитанных на производство главным образом средних дистиллятов, не предусматривает подогреватель прямого нагрева.

## АВТОМАТИЗИРОВАННАЯ СИСТЕМА УПРАВЛЕНИЯ ПРОЦЕССОМ

Установки FCC имеют большое число интерактивных параметров, что делает особенно выгодным применение автоматизированных систем управления процессом (АСУП). В число преимуществ, получаемых при применении АСУП, входят:

- эксплуатация установки близко к целевым показателям и ограничениям;
- улучшенная стабильность и бесперебойная работа;
- максимальная доступность информации для оператора;
- быстрая реакция на целевые изменения.

В результате экономится от 0,05 до 0,20 долл. на баррель перерабатываемого сырья, не считая менее ощутимых преимуществ от установки АСУП.

Автоматизированная система управления процессом состоит из пяти модулей (рис. 3.1.16). Хотя каждый модуль выполнен независимо от остальных, в алгоритмах управления учитывается необходимое взаимодействие между модулями. Ниже дается общее описание функций, выполняемых каждым модулем.



### **Модуль контроля жесткости процесса**

Этот модуль управляет температурой на выходе из райзера, а также температурой и скоростями подачи сырья. В его задачу входит поддержание режима работы установки в пределах ограничений с параллельным выполнением поставленных оперативных задач. В число типичных ограничений, учитываемых системой, входят перепады давлений на затворах управления скоростями циркуляции катализатора, температура в регенераторе, скорость выжига кокса, выход влажного газа и скорость потока жидкого верхнего продукта фракционирующей колонны. Оперативная задача выбирается оператором через меню.

Исходя из потребностей заказчика и конкретных целей НПЗ меню может включать в себя:

- максимизацию температуры в реакторе при сохранении целевой скорости подачи сырья;
- максимизацию скорости подачи сырья при сохранении целевой температуры в реакторе;
- минимизацию температуры сырья при сохранении целевой температуры в реакторе.

### **Модуль контроля степени выжига**

Этот модуль поддерживает содержание кислорода в дымовом газе регенератора на заданном уровне путем регулировки скорости подачи воздуха. Модуль вводит упреждающие поправки на изменения скорости подачи сырья, скорости рециркуляции, температуры на выходе из райзера и температуры сырья, что способствует удержанию концентрации кислорода в дымовом газе вблизи заданных значений.

### **Модуль распределения и контроля давления**

Этот модуль контролирует давление в конвертере, управляя давлением всасывания компрессора влажного газа. Давление всасывания регулируется так, чтобы максимально использовать производительность воздуходувки и компрессора влажного газа. Модуль также перераспределяет перепад давлений на затворах регулировки скоростей циркуляции катализатора, управляя перепадом давлений между реактором и регенератором и повышая в допустимых пределах скорость циркуляции катализатора.

### **Модуль контроля фракционирующей колонны**

Модуль способствует увеличению выхода более ценных продуктов без потери их качества. Он также максимизирует утилизацию тепла, одновременно соблюдая ограничения на загрузку установки и теплоотдачу.

Эти цели достигаются регулированием температур возвращаемых нижнего продукта и ЛГ, расходов орошения и отбора товарного ЛГ.

Кроме оптимизации установившегося режима работы главной фракционирующей колонны, система упреждающе реагирует на изменения таких возмущающих параметров, как скорость подачи сырья в реактор и температура в райзере. Это уменьшает влияние переходных эффектов на работу фракционирующей колонны.

### **Модуль контроля секции улавливания паров**

Этот модуль регулирует работу колонн УУП, способствуя как можно более полному удовлетворению требованиям к качеству продуктов. Он также стабилизирует работу установки, управляя резервом пропускной способности отдельных узлов.

## РАСХОД КАТАЛИЗАТОРА И ХИМПРЕАГЕНТОВ

### Начальная заправка катализатора на установку FCC

В начале эксплуатации установка заправляется равновесным катализатором с хорошей активностью и низким содержанием металлов. Количество циркулирующего катализатора зависит от скорости выжига кокса. Загрузка катализатора установки *Orthoflow* компании *KBR* (см. рис. 3.1.1) минимальна вследствие применения регенератора двойного диаметра. Это обеспечивает умеренно высокую скорость движения слоя катализатора в регенераторе, что уменьшает объем слоя, а увеличенная верхняя секция регенератора снижает потери катализатора, минимизируя его унос в циклоны.

### Свежий катализатор

Операторы установки должны непрерывно добавлять свежий катализатор, чтобы возмещать его потери вследствие уноса в циклоны и поддерживать активность циркулирующего катализатора на допустимом уровне. Предпочтение отдается катализаторам, содержащим сверхстабильный Y-цеолит с редкоземельными металлами. Процессы ультрастабилизации дают цеолит с высокой стабильностью и низкой избирательностью по коксу, а редкоземельные металлы увеличивают активность и еще более повышают стабильность.

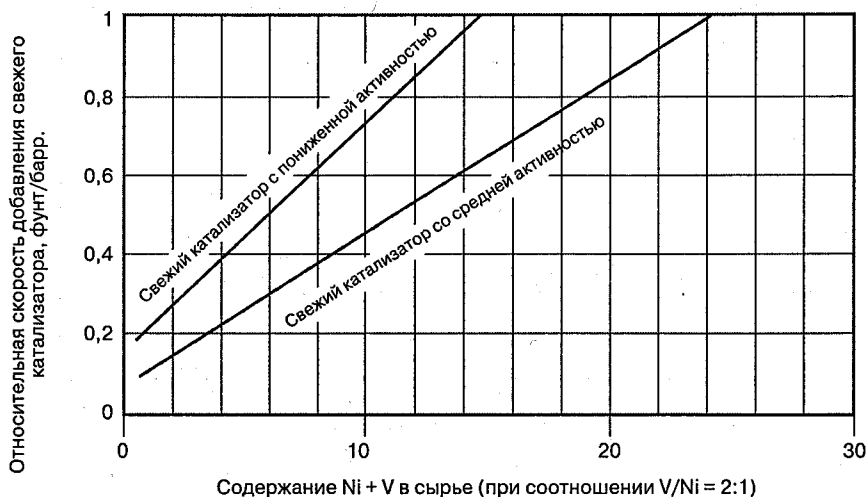
Оптимальный уровень содержания редкоземельных металлов зависит от компромисса между выходом бензина, избирательностью по коксу, выходом легких олефинов и октановым числом бензина.

В зависимости от требуемого уровня облагораживания нижнего продукта в состав катализатора могут быть введены компоненты с активной матрицей, способствующие увеличению отношения выхода ЛГ к выходу шлама.

Рынок катализаторов *FCC* развивается быстро, и постоянно появляются улучшенные продукты. *KBR* постоянно оценивает характеристики и производительность промышленных свежих и равновесных катализаторов. Свойствами, необходимыми для эффективной эксплуатации установок *FCC*, обладают несколько семейств катализаторов основных производителей. В пределах этих семейств катализаторы различаются по активности, содержанию редкоземельных металлов и активности матрицы, что можно использовать для оптимизации рецептуры в конкретном случае применения. Хотя сузить выбор помогают общие правила, наилучший способ выбора оптимального катализатора — испытание на опытной установке, перерабатывающей типичное сырьё.

При низком содержании металлов в сырье главная причина потери активности катализатора заключается в гидротермической деактивации при условии, что скорость добавления свежего катализатора соответствует требуемому уровню активности равновесного. Уменьшить потребность в добавочном катализаторе можно, выбрав конструкцию с противоточной регенерацией при низкой температуре, снижающей скорость деактивации. На многие установки подается сырьё с высоким содержанием никеля и ванадия. Для этих установок контроль содержания металлов в равновесном катализаторе посредством добавления свежего является основной мерой защиты от загрязнения металлами и потери активности. Необходимая скорость добавления типичного свежего катализатора показана на рис. 3.1.17.

При более высоком содержании металлов в сырье экономически целесообразными становятся дополнительные способы сдерживания вредного влияния металлов. Вредное воздействие загрязнения никелем можно подавить добавлением пассиваторов — сурь-



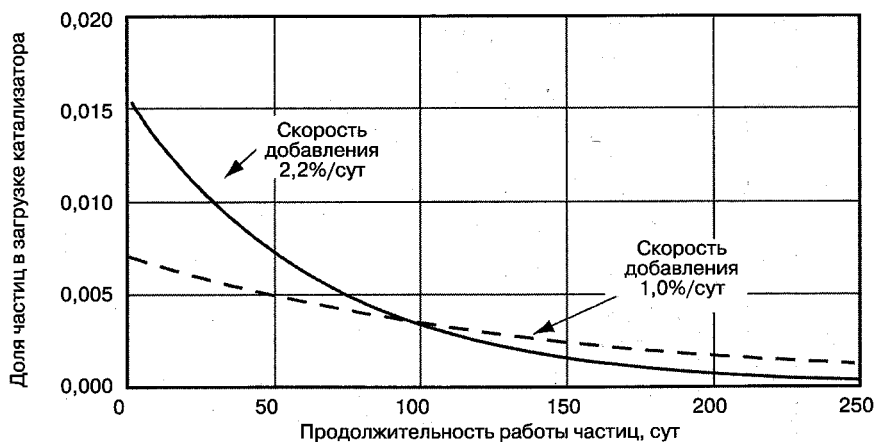
**Рис. 3.1.17.** Скорость добавления типичного свежего катализатора, необходимая для поддержания активности равновесного катализатора на постоянном уровне

мы или висмута. Воздействие ванадия можно ослабить применением избирательных ловушек, интегрированных в катализатор либо существующих в виде отдельных частиц, которые избирательно связывают ванадий, предотвращая его контакт с цеолитом и разрушение последнего. Кроме того, застарелые частицы катализатора с высоким содержанием металлов можно избирательно вывести с установки путем магнитной сепарации. Это обеспечит повышенную активность и меньшее содержание металлов в равновесном катализаторе при данной скорости добавления свежего; это описывается в следующем подразделе.

### Модуль магнитной сепарации *MagnaCat*

В результате постоянных потерь катализатора, компенсируемых непрерывным добавлением свежего, возраст и активность частиц катализатора в промышленной установке FCC распределены в широком интервале. На установке циркулируют как недавно введенные сравнительно свежие и активные, так и каталитически «мертвые» частицы, пребывающие на установке в течение многих месяцев и даже лет. Частицы, находящиеся в работе дольше всего, имеют наименьшую активность и избирательность. Потеря активности и избирательности катализатора — результат длительного пребывания в гидротермически деактивирующей среде регенератора, что уменьшает удельную поверхность и кристаллизованность частиц цеолита. Так как в номенклатуру сырья многих установок FCC в целях увеличения производства моторных топлив из тяжелых нефтей включают атмосферные или вакуумные газойли, катализатор также загрязняется металлами. В число последних, помимо прочих, входят никель, ванадий и железо.

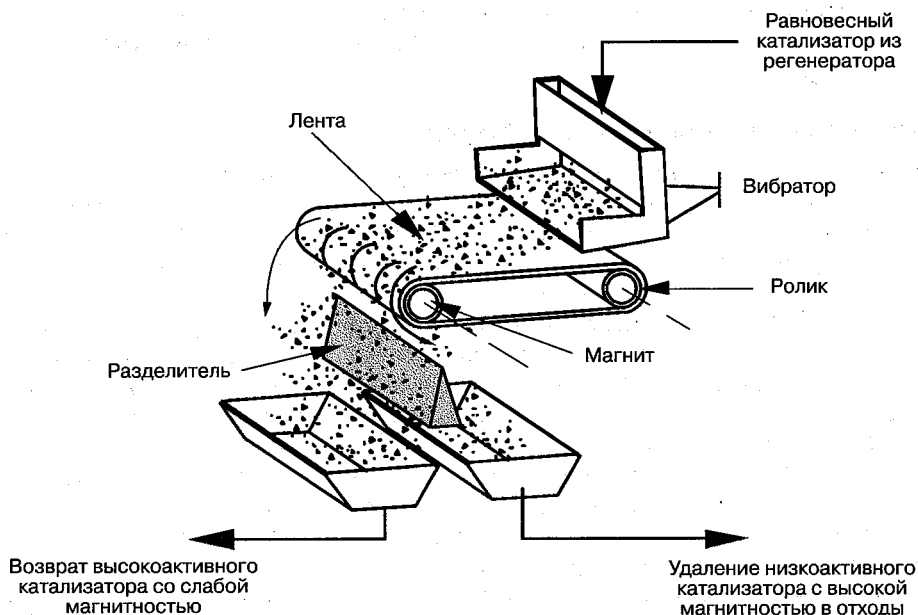
Из того, что наиболее застарелые частицы катализатора дольше других контактируют с загрязненным металлами сырьем, следует, что концентрация в них аккумулярованных металлов, в особенности никеля и железа, будет наивысшей. Распределение аккумулярованного никеля и железа по частицам катализатора коррелирует с распределением по продолжительности их работы. На рис 3.1.18 показано распределение по возрасту частиц



**Рис. 3.1.18.** Распределение частиц катализатора по продолжительности их работы

катализатора при идеальном противоточном смешении для двух значений суточной добавки свежего катализатора.

Повышенная магнитная восприимчивость, приобретаемая застарелыми частицами катализатора вследствие высокого содержания металлов, позволяет сепаратору *MagnaCat* отделять их от новых, менее намагниченных частиц. На рис. 3.1.19 показана упрощенная схема компоновки с магнитными роликами, лежащей в основе процесса разделения *MagnaCat*. На рис. 3.1.20 показан полностью собранный модуль *MagnaCat* заводского



**Рис. 3.1.19.** Магнитный сепаратор



изготовления, в состав которого входят устройства транспортировки катализатора, магнитный сепаратор, воронка загрузки катализатора и рукавный фильтр.

Равновесный катализатор рассыпается по бесконечной ленте, движущейся на роликах; ролик на переднем крае ленты представляет собой постоянный магнит с высокой магнитной индукцией. Когда равновесный катализатор проходит через магнитное поле, намагниченные частицы задерживаются на ленте. Ненамагниченные частицы катализатора ссыпаются в желоб и возвращаются на установку.

Намагниченные частицы катализатора после выхода из магнитного поля ссыпаются в другой желоб и удаляются в отходы.

Таким образом, вместо безразборного удаления как деактивированных, так и свежих частиц модуль *MagnaCat* избирательно удаляет с установки наиболее некачественные частицы. Катализатор на установке с модулем *MagnaCat* в среднем активнее, чем без модуля.

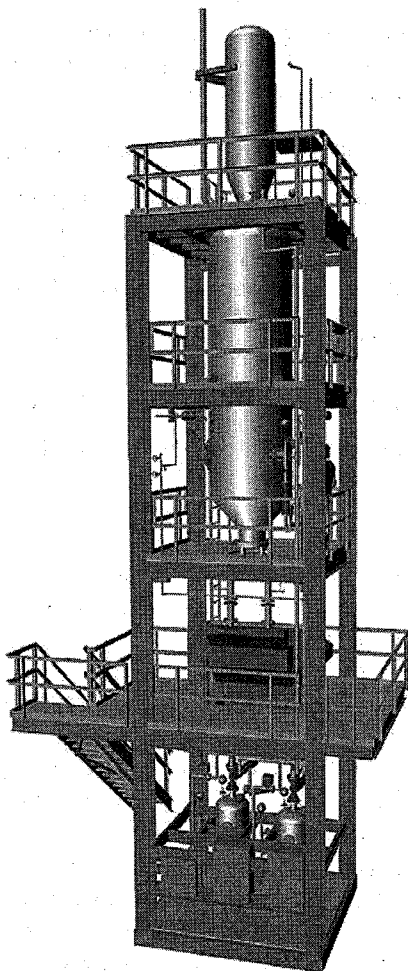


Рис. 3.1.20. Модуль *MagnaCat*

## Удаление отработанного катализатора

Равновесный катализатор, выводимый с установки, обычно хранится в отвалах или используется в производстве бетона и кирпича.

## Пассиваторы

Для пассивации никеля нужны растворы, содержащие сурьму или висмут, особенно если содержание никеля в равновесном катализаторе превышает 2000 г/т. Пассивация снижает обусловленный содержанием металлов выход кокса и газа, в результате чего повышается выход жидких продуктов и снижается нагрузка на компрессор. Пассивация металлов обычно снижает коксообразование на 10%, а выход водорода — на величину от 50 до 70%.

## Потребность в других химреагентах

Для системы обработки амином необходим диэтаноламин, в систему верхнего продукта главной фракционирующей колонны вводится раствор ингибитора коррозии, а для парогенераторов и котла-утилизатора нужен фосфат.

## КАПИТАЛЬНЫЕ ЗАТРАТЫ И РАСХОД ЭНЕРГОНОСИТЕЛЕЙ

Ниже приведены типичные данные по капитальным затратам и расходу энергоносителей для установки FCC производительностью 10 000 барр./сут, включая затраты на конвертер, систему дымового газа (без учета рекуперации энергии), главную фракционирующую колонну, секцию улавливания паров и систему обработки амином.

Капитальные затраты (США, побережье Мексиканского залива, I кв. 2002 г.)	от 2250 до 2500 долл. на барр./сут
Выработка пара высокого давления	от 40 до 200 фунт/барр. (18–90,8 кг/барр.)
Потребление электроэнергии	от 0,7 до 1,0 (кВт·ч)/барр.

## ЛИТЕРАТУРА

- Avidan, A. A., F. J. Krambeck, H. Owen, and P. H. Schipper, "FCC Closed Cyclone System Eliminates Post, Riser Cracking," *Oil and Gas Journal*, Mar. 16, 1990.
- Dougan, T. J., U. Alkemade, B. Lakhanpal, and L. T. Brock: "Advances in FCC Vanadium Tolerance," NPRA Annual Meeting, San Antonio, Tex., Mar. 20, 1994.
- Johnson, T. E.: "Improve Regenerator Heat Removal," *Hydrocarbon Processing*, November 1991.
- Johnson, T. E., T. L. Goolsby, R. B. Miller, F. Fuji, M. Hara, D. C. Kowalczyk, and R. J. Campagna: "Successful Implementation of MagnaCat Technology at KPI's Chiba Refinery," 2000 Japanese Petroleum Institute (JPI) Paper, Tokyo, October 2000.
- Kowalczyk, D., R. J. Campagna, W. P. Hettinger, and S. Takase, "Magnetic Separation Enhances FCC Unit Profitability," NPRA Annual Meeting, San Antonio, Tex., Mar. 17, 1991.
- Miller, R. B., P. K. Niccum, P. L. Sestili, D. L. Johnson, A. R. Hansen, and S. Dou, "New Developments in FCC Feed Injection and Riser Hydrodynamics," AIChE Spring National Meeting, Atlanta, Ga., Apr. 18, 1994.

- Miller, R. B., Yong-Lin Yang, E. Gbordzoe, D. L. Johnson, T. Mallow, and ExxonMobil Research and Engineering, "New Developments in FCC Feed Injection and Stripping Technologies," NPRA Annual Meeting, San Antonio, Tex., Mar. 26, 2000.
- Niccum, P. K., E. Gbordzoe, and S. Lang: "FCC Flue Gas Emission Control Options," NPRA Annual Meeting, San Antonio, Tex., Mar. 17, 2002.
- Niccum, P. K., M. F. Gilbert, M. J. Tallman, and C. R. Santner, "Future Refinery —FCCs Role in Refinery/Petrochemical Integration," NPRA Annual Meeting, New Orleans, La., Mar. 18, 2001.
- Raterman, M., G. K. Chitnis, T. Holtan, and B. K. Bussey: "A Post Audit of The New Mobil/M.W. Kellogg Cyclofines Third Stage Separator," NPRA Annual Meeting, San Francisco, Mar. 15, 1998.

## Глава 3.2

# ГЛУБОКИЙ КАТАЛИТИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ, ПРОИЗВОДСТВО ЛЕГКИХ ОЛЕФИНОВ

Уоррен С. Лещ  
*DCC Program Manager*  
*Stone & Webster Inc.*  
*Houston, Texas*

### ПРЕДЫСТОРИЯ ПРОЦЕССА

Каталитический крекинг в псевдоожиженном слое (*FCC*) — наиболее важный и широко применяемый в современной нефтеперерабатывающей промышленности процесс преобразования тяжелого сырья. Исторически сложилось так, что установки *FCC* эксплуатировались в режимах максимального производства бензинов или дистиллятов, в зависимости от сезонного спроса на продукты и местоположения НПЗ. В последнее время, с появлением спроса на реформулированный бензин, возникла необходимость эксплуатации установок крекинга в режиме максимального производства олефинов. Легкие изоолефины — изобутилен и изоамилен — представляют собой сырьё, необходимое для получения оксигенатов — компонентов смешения реформулированного бензина — МТБЭ и метил-*трет*-амилового эфира (МТАЭ). Спрос на алкилаты, возросший в связи с требованиями к реформулированному бензину, также неизбежно влечет за собой увеличение объема производства легких олефинов.

Если говорить о нефтехимической промышленности, то она испытывает растущую потребность в пропилене для производства различных изделий. Примерно половину пропилена, потребляемого химической промышленностью, получают на НПЗ, а остальная часть поступает от парового крекинга (ПК) — пиролиза [1]. Как следствие, растет спрос на пропилен, получаемый на установках крекинга обоих типов. Так как основной продукт установок ПК — этилен, для производства пропиленов и бутиленов больше подходит каталитический процесс.

Ожидается, что спрос на пропилен — как в качестве сырья для алкилирования, так и для производства полипропилена — в XXI в. продолжит демонстрировать устойчивый рост. В регионах, где в парке смешения бензинов могут использоваться МТБЭ и МТАЭ, также наблюдается растущий спрос на изоолефины. Всё это приводит к тому, что установки *FCC* и пиролиза приходится эксплуатировать под большой нагрузкой. Несомненно, что для удовлетворения спроса на легкие олефины (от  $C_3$  до  $C_5$ ) необходим экономически выгодный процесс их производства.

С этой целью компания *Stone & Webster* заключила с Научно-исследовательским институтом переработки нефти (*Research Institute of Petroleum Processing — RIPP*) и компанией *Sinopec International*, расположенными в КНР, соглашение об эксклюзивном лицензировании технологии глубокого каталитического крекинга (англ. *Deep Catalytic Cracking — DCC*) компании *RIPP* за пределами Китая. *DCC* — полностью переведенный на промышленные рельсы (подобно *FCC*) процесс производства легких олефинов (от  $C_3$  до  $C_5$ ) из такого тяжелого сырья, как газойли и парафинистые остатки. Прочные позиции *Stone & Webster* в технологии *FCC* и пиролиза — естественное дополнение к технологии *DCC*.

В промышленную эксплуатацию введен ряд установок *DCC*. В табл. 3.2.1 перечислены все действующие в настоящее время установки этого типа. На рис. 3.2.1 показана

на сооруженная в Таиланде установка, перерабатывающая около 18 000 барр./сут сырья и производящая 150 000 т пропилена в год.

Таблица 3.2.1. Действующие установки DCC

Местоположение	Объем перерабатываемого сырья, т/г.	Год пуска	Тип режима
Цзинань, Китай	60 000	1990	I
Пригород Цзинаня	150 000	1994	I и II
Аньцин, Китай	400 000	1995	I
Дацин, Китай	120 000	1995	I
Циньмен, Китай	800 000	1997	II
Компания TPI, Таиланд*	900 000	1997	I
Шэньян, Китай	400 000	1998	II
Цзиньчжоу, Китай	300 000	1999	I
Урумчи, Китай	800 000	1999	II

\* Проект Stone & Webster Engineering Corporation.

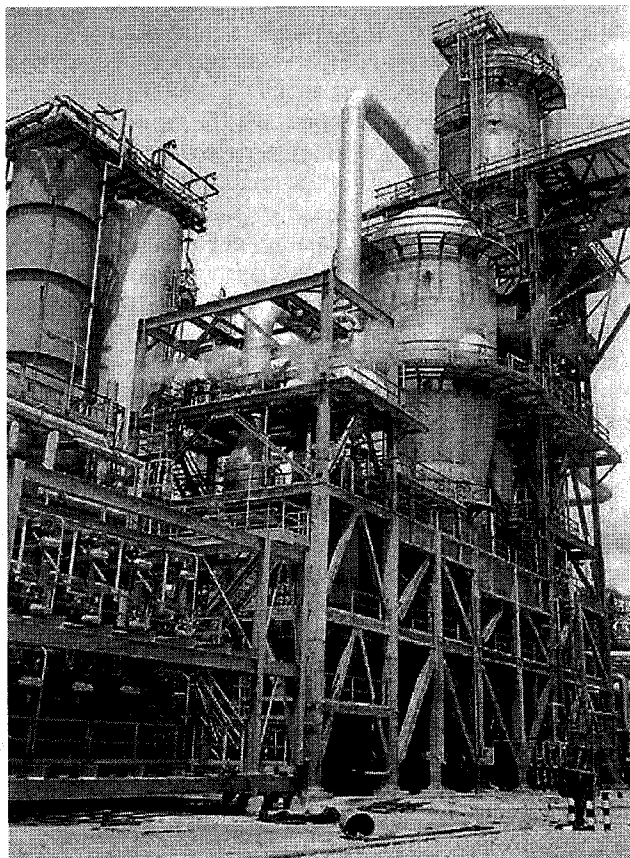


Рис. 3.2.1. Установка DCC на НПЗ компании TPI (Thai Petrochemical Industry), Таиланд

## ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА

*DCC* — процесс каталитического крекинга в псевдооживленном слое для избирательного крекинга различного сырья до легких олефинов. Применяется традиционная конструкция с реактором и регенератором; катализаторы процесса по физическим свойствам во многом схожи с катализаторами *FCC*. Установки *DCC* могут работать в двух режимах: максимального выхода пропилена (тип I) и максимального выхода изоолефинов (тип II). Рабочие условия режимов отличаются друг от друга, и для каждого режима применяется свой тип катализатора. Продуктами реакций *DCC* являются легкие олефины, высокооктановый бензин, ЛГ, сухой газ и кокс. Возможен также выход небольших количеств шлама.

На установке *DCC*, предназначенной для работы в режиме максимального выхода пропилена (тип I), осуществляется последовательный крекинг в райзере и в слое при жестких условиях. На установке с максимальным выходом изоолефинов (тип II) применяется, как и в современных установках *FCC*, крекинг в райзере при несколько более умеренных условиях. На рис. 3.2.2 показана технологическая схема установки *DCC* типа I, используемая при описании процесса. (Единственное отличие конструкции установки типа I от конструкции установки типа II заключается в большей высоте райзера и расположении концевого оборудования райзера выше слоя катализатора в реакторе.)

Свежее сырьё распыляется паром и через патентованные форсунки компании *Stone & Webster* впрыскивается в райзер, распределяясь поверх слоя катализатора в плотной фазе. Распыленное сырьё смешивается с катализатором и начинает расщепляться до более легких и ценных продуктов. Для установок *DCC*, как и для *FCC*, необходима высококачественная система инъекции, обеспечивающая быстрое испарение сырья и правильное протекание реакций избирательного каталитического крекинга.

Через обычные форсунки, расположенные прямо над точкой инъекции сырья, в райзер подаются пар для дополнительного диспергирования сырья и пар для отпарной секции, который нужен для создания оптимального парциального давления углеводородов. (Для работы установок *DCC* типа II требуется значительно меньше пара, и форсунки для дополнительной подачи пара могут не потребоваться.)

В точке, расположенной над форсунками подачи пара в райзер, подается рециркулят — шлам. Возврат шлама нужен не для увеличения общей глубины превращения сырья, а для оптимизации теплового баланса установки, так как значительную часть продукта этого потока представляет кокс.

В верхней части райзера катализатор, пар и углеводороды проходят через концевое оборудование райзера, расположенное под слоем в реакторе. Глубину превращения сырья можно регулировать путем изменения высоты слоя катализатора (среднечасовой скорости потока углеводородов) относительно распределителя райзера или температуры реактора. Высокоэффективные двухступенчатые циклоны реактора удаляют из паров реактора захваченный катализатор. Продукты реакции, инертные газы, пар и небольшое количество катализатора поступают из реактора в нижнюю часть главной фракционирующей колонны, где начинается разделение продуктов.

Затвор на линии возврата регенерированного катализатора управляет температурой в реакторе, регулируя количество горячего катализатора, поступающего в райзер. В табл. 3.2.2 приведены номинальные значения температур и давлений в реакторе.

В отпарной секции реактора имеются отбойные перегородки, образующие ступени. Пар, поступающий через главное паровое кольцо, аэрирует слой катализатора, вытесняет захваченные углеводороды и выпаривает из катализатора адсорбированные углеводороды. Пар, поступающий через кольцо аэрации, расположенное в основании отпарной

Таблица 3.2.2. Рабочие условия на установках *DCC*, *FCC* и пиролиза

	<i>DCC</i> (тип I), макс. выход $C_3$	<i>DCC</i> (тип II), макс. выход изоолефинов	<i>FCC</i>	Пиролиз
Температура, °C:				
в реакторе	550–565	525–550	510–550	760–870
в регенераторе	670–700	670–700	670–730	—
Давление изб. в реакторе, кгс/см <sup>2</sup>	0,7–1,0	1,0–1,4	1,4–2,1	1,0
Время реакции, с	*	2 (райзер)	2 (райзер)	0,1–0,2
Отношение катализатор/сырьё, по массе	9–15	7–11	5–8	—
Инжекция пара, %масс. от сырья	20–30	10–15	2–7	30–80

\* Время пребывания в райзере около 2 с, среднечасовая скорость подачи сырья в слой реактора от 2 до 20.

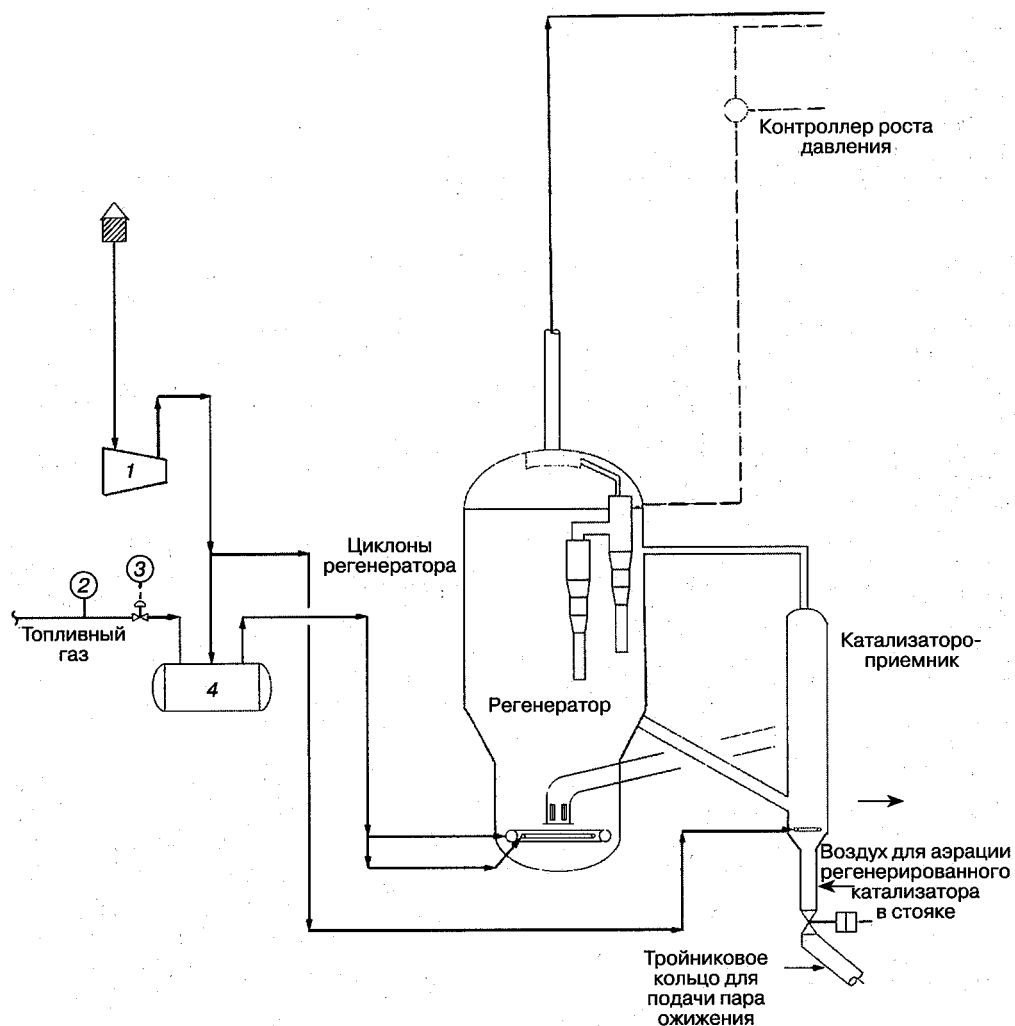
секции, поддерживает катализатор в псевдоожиженном состоянии и обеспечивает его равномерное поступление в стояк отработанного катализатора. Альтернатива отпарной секции с отбойными перегородками — секция с насадками, образующими ступени.

Отработанный катализатор покидает отпарную секцию через наклонный стояк. Пар, подаваемый через аэрационные патрубки, распределенные по длине стояка, поддерживает катализатор в аэрированном состоянии и возмещает объем, высвобождаемый компримируемым газом. Затвор, расположенный перед входом стояка в регенератор, регулирует высоту слоя в реакторе, которую оптимизируют относительно глубины пре-вращения сырья и работоспособности установки.

Отработанный катализатор диспергируется внутри регенератора распределителем, расположенным над кольцами подачи воздуха для выжиг кокса. Кольца равномерно распределяют воздух по слою катализатора, обеспечивая аэрацию слоя и выжиг кокса. Регенератор работает в режиме полного сжигания при 2%-ном избытке кислорода по объему. Дымовые газы регенератора проходят через высокоэффективные двухступенчатые циклоны, удаляющие из газа захваченный катализатор. Типичная температура в регенераторе — около 700 °C. Затвор дымового газа регулирует перепад давлений между регенератором и реактором.

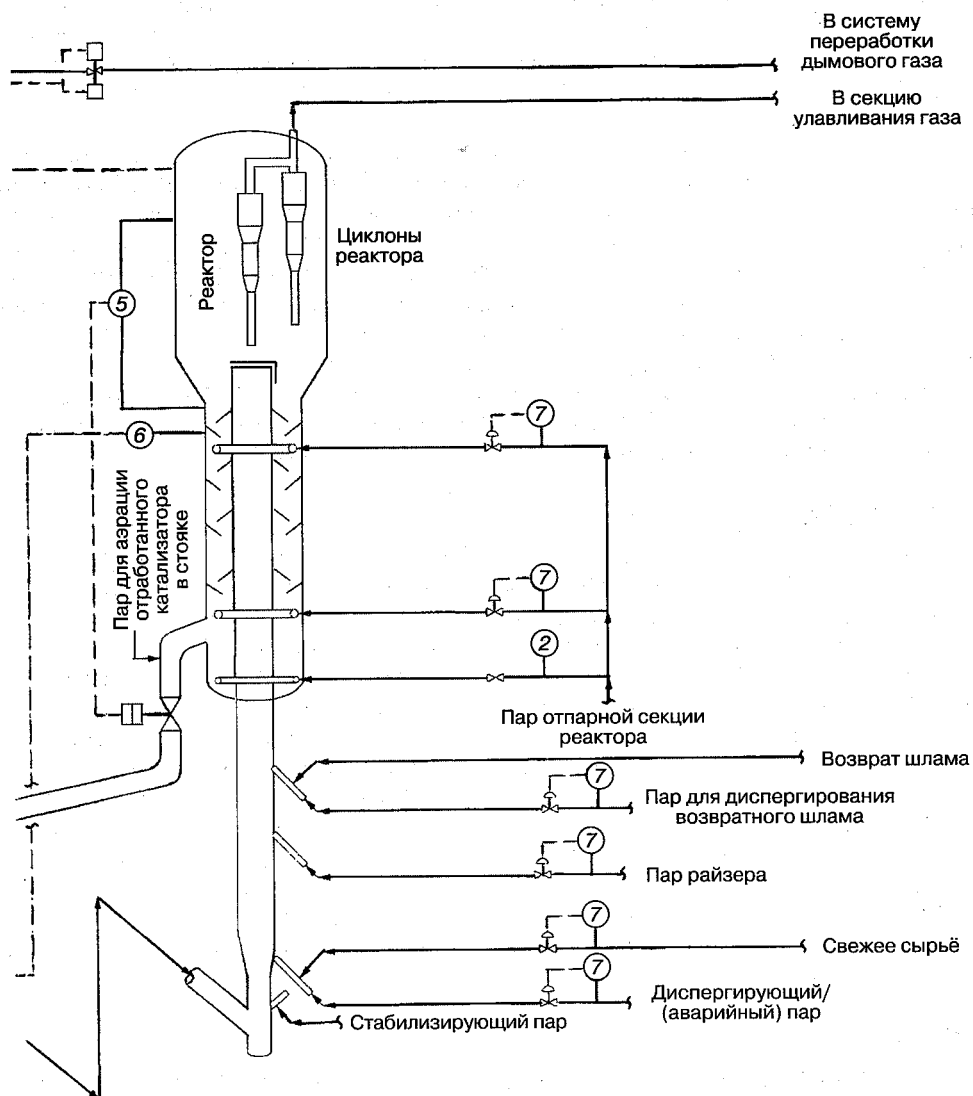
Горячий регенерированный катализатор отбирается в точке, расположенной немного ниже уровня слоя в регенераторе, и поступает в приемник катализатора, где деаэрируется до плотности в стояке, прежде чем пройти в него. Воздух для аэрации подается в приемник катализатора через воздушное кольцо. Через аэрационные патрубки, распределенные по длине стояка, подается воздух для возмещения объема, высвобождаемого при компримировании газа. Затем катализатор проходит через затвор, который, регулируя скорость его подачи, может управлять температурой в реакторе. Короткая вертикальная секция, расположенная под форсунками подачи сырья, стабилизирует поток катализатора, а также выполняет функцию обратного затвора, предотвращая попадание сырья в регенератор.

В секции улавливания газа применяется фракционирующая колонна с низким перепадом давлений и конденсаторами орошения для конденсации больших количеств паров, поступающих из конвертера. Из-за больших объемов сухого и сжиженного нефтяного газа (СНГ) применяется более производительный компрессор влажного газа, чем на установках *FCC*. Абсорбер и отгонная колонна, расположенные после компрессора



**Рис. 3.2.2.** Схема технологического процесса установки DCC с максимальным выходом пропилена (тип I): 1 — воздуходувка; 2 — расходомер; 3 — контроллер теплоты; 4 — подогреватель воздуха; 5 — контроллер уровня; 6 — контроллер температуры; 7 — контроллер расхода





влажного газа, проектируются в расчете на повышенный выход  $C_3$  и сравнительно низкий выход бензина. Для производства пропилена — сырья полимеризации — необходимы деэтанализатор и разделитель углеводородов  $C_3$ , располагаемые после дебутанизатора и депропанализатора. Для извлечения этилена, и в особенности полного извлечения пропилена на установках *DCC*, работающих на нефтехимические заводы, может представлять интерес установка криогенного извлечения этилена, в которой используется технология *Advanced Recovery System (ARS)* компании *Stone & Webster*. Систему извлечения газа на новых нефтехимических заводах можно оптимизировать, применяя технологию максимального извлечения олефинов *Stone & Webster*, что дает существенную экономию капитальных затрат.

Система переработки дымового газа, расположенная после регенератора *DCC*, мало чем отличается от аналогичной системы установок *FCC*. Она состоит из затвора дымового газа, который регулирует перепад давлений между реактором и регенератором, и дроселирующей камеры после затвора. Тепло используется в охладителе дымового газа для производства перегретого пара высокого давления. В зависимости от местных экологических нормативов на выбросы в атмосферу система может включать в себя трехступенчатый циклонный сепаратор перед затвором дымового газа или электростатический фильтр перед входом в дымовую трубу. Схожим образом, локальная регламентация содержания  $SO_x$  или  $NO_x$  может сделать обязательным наличие скруббера дымового газа, добавки к катализатору для улавливания  $SO_x$  и уменьшения его выбросов или установки избирательного каталитического восстановления для удаления  $NO_x$ .

## КАТАЛИЗАТОР

Наиболее важной составляющей процесса *DCC* является катализатор. Научно-исследовательские работы *RIPP* привели к разработке нескольких видов патентованных катализаторов, в каждом из которых применяется свой тип цеолита. Физические свойства всех катализаторов аналогичны свойствам катализаторов процесса *FCC*.

Для установок с максимальным выходом пропилена (тип I) был разработан катализатор под названием *CRP-1*. Он имеет сравнительно низкую активность, высокую избирательность по олефинам и замедляет реакции переноса водорода. Катализатор обладает высокой гидротермической устойчивостью и низкой селективностью по коксу.

Кроме того, были разработаны катализаторы *CS-1* и *CZ-1* с высокой избирательностью по изобутилену, изоамилену и пропилену. Они также замедляют реакции переноса водорода и проявляют высокую гидротермическую устойчивость и низкую избирательность по коксу.

Все три типа катализаторов в настоящее время производятся на заводе катализаторов компании *Qilu Petrochemical Company* в Китае. *Stone & Webster* располагает квалифицированными поставщиками вне Китая.

## СЫРЬЁ

Для производства пропилена и изоолефинов в рамках процесса *DCC* можно использовать различные виды тяжелого сырья. Номенклатура сырья включает в себя парафины (*wax*), бензиновые фракции, газойли термического крекинга, вакуумные газойли, гидроочищенное сырьё и кубовые остатки. Предпочтительным является парафинистое сырьё; тем не менее, на опытных установках проводились успешные испытания также на нафтеновом и ароматическом сырье, хотя выход олефинов в этом случае существенно меньше из-за низкого содержания водорода.

## РАБОЧИЕ УСЛОВИЯ

В табл. 3.2.2 (см. выше) приведены типичные интервалы рабочих условий для установок обоих типов. Для сравнения также даются типичные рабочие условия процессов *FCC* и пиролиза. Процесс *DCC* требует более высокой температуры в реакторе, чем процесс *FCC*. В целях повышения избирательности по изоолефинам температура в реакторе установок *DCC* типа II ниже, чем в установках типа I, но всё же остается более высокой, чем в реакторах установок *FCC*, а расход пара выше, но значительно ниже, чем на установках пиролиза. Скорости циркуляции катализатора выше, чем на установках *FCC*, а температуры в регенераторе примерно такие же или ниже.

## ВЫХОД ПРОДУКТОВ

### Процесс *DCC* с максимальным выходом пропилена (тип I)

В табл. 3.2.3 показан выход продуктов типичной установки *DCC* первого типа, перерабатывающей вакуумные газойли с Дацинского НПЗ. Для сравнения приведены данные установок *FCC* и пиролиза, также работающих в режиме максимального выхода олефинов и перерабатывающих схожее сырьё.

СНГ, производимый установками *DCC*, значительно богаче пропиленом, чем СНГ установок *FCC*. Он содержит значительные количества бутиленов, доля изобутиленовой фракции в которых выше, чем в бутилене СНГ установок *FCC* (от 38 до 42 и от 17 до 33 %масс. соответственно) [2]. Из этих бутиленов можно получить, ввиду наличия дополнительного изобутилена, больше МТБЭ, чем из бутилена *FCC*. Высокий выход олефинов достигается избирательным глубоким крекингом бензиновых фракций.

Благодаря высокой температуре в реакторе установки *DCC* первого типа количество производимого сухого газа достигает значительных объемов. Этот газ богат этиленом, который можно поставлять нефтехимическим производствам. Уступая пиролизу по выходу сухого газа, *DCC* превосходит его по выходу СНГ. Главным продуктом *DCC* является

Таблица 3.2.3. Выход продуктов в установках *DCC* типа I в сравнении с процессами *FCC* и пиролиза\*

Компонент	Выход продуктов, %масс. от сырья, для процессов		
	<i>FCC</i> (тип I)	<i>FCC</i>	Пиролиз
H <sub>2</sub>	0,3	0,1	0,6
Сухой газ (C <sub>1</sub> —C <sub>2</sub> )	12,6	3,8	44,0
СНГ (C <sub>3</sub> —C <sub>4</sub> )	42,3	27,5	25,7
Бензиновые фракции (C <sub>5</sub> —205 °С)	20,2	47,9	19,3
ЛГ (205—330 °С)	7,9	8,7	4,7
ТГ и шлам (> 330 °С)	7,3	5,9	5,7
Кокс	9,4	6,1	—
Легкие олефины:			
C <sub>2</sub>	5,7	0,9	28,2
C <sub>3</sub>	20,4	8,2	15,0
C <sub>4</sub>	15,7	13,1	4,1

\* Источник: Lark Chapin and Warren Letzsch, «Deep Catalytic Cracking, Maximum Olefin Production,» NPRA Annual Meeting, AM-94-43, Mar. 20—22, 1994.

пропилен, тогда как основной продукт пиролиза (парового крекинга) — этилен. (Паровой крекинг представляет собой термическую реакцию, а *DCC* — преимущественно каталитический процесс.)

Ввиду большой глубины превращения жидкие продукты  $C_{5+}$  установок *DCC* являются высокоароматичными. Вследствие этого весьма высоки и октановые числа получаемых на них бензиновых фракций. При показанной выше структуре выхода значения октанового числа (для неэтилированного бензина) составляют: ОЧ<sub>м</sub> — 84,7, ОЧ<sub>и</sub> — 99,3 [3]. Бензиновые фракции  $C_{5+}$  *DCC* содержат более 25 %масс. БТК и могут использоваться в качестве сырья для экстракции последних. Из-за высокого содержания диолефинов обычно требуется избирательная гидроочистка. Ее можно осуществлять без снижения октанового числа. Выход кокса несколько выше, чем в процессе *FCC*. Это обусловлено тем, что для преобразования сырья в продукты требуется более высокая температура реакции.

В табл. 3.2.4 показана чувствительность выхода олефинов к типу перерабатываемых вакуумных газойлей. Дацинские вакуумные газойли являются высокопарафинистыми. Вакуумные газойли легкой аравийской нефти среднеароматичны, а иранской — высокоароматичны. Выход пропилена и бутилена из парафинистого сырья весьма высок и снижается с увеличением ароматичности последнего. Данные получены на опытной установке *RIPP*, перерабатывающей 2 барр./сут сырья, но не получили подтверждения на промышленных установках.

**Таблица 3.2.4.** Выход олефина установки *DCC* типа I для различных вакуумных газойлей

	Дацинский газойль	Газойли легкой аравийской нефти*	Газойли иранской нефти*
Удельный вес	0,84	0,88	0,91
Коэффициент <i>K</i> по <i>UOP</i>	12,4	11,9	11,7
Выход олефина, %масс. от сырья:			
$C_2$	6,1	4,3	3,5
$C_3$	21,1	16,7	13,6
$C_4$	14,3	12,7	10,1

\* Гидроочищенный вакуумный газойль.

### Процесс *DCC* с максимальным выходом изоолефинов (тип II)

В табл. 3.2.5 показан выход продуктов установки *DCC* второго типа. Большой выход олефинов достигается сверхглубоким крекингом при менее жестких условиях, чем на установках типа I. Высокая избирательность к олефинам характерна для низких скоростей переноса водорода. Распределение изомеров бутилена и амилена иллюстрирует табл. 3.2.6. Для установок типа II оно близко к термодинамически равновесному распределению. В результате выход изобутилена и изоамилена весьма высок и для каждого из них превышает 6,0 %масс.

## ИНТЕГРАЦИЯ УСТАНОВОК *DCC*

Установки *DCC* можно интегрировать в нефтехимический или нефтеперерабатывающий завод. Внедрение процесса особенно целесообразно при наличии простаивающей установки *FCC* на действующем предприятии. Существует несколько вариантов подобной интеграции.

Таблица 3.2.5. Выход продуктов установки DCC типа II\*

Компонент	Выход, %масс.
C <sub>2-</sub>	5,59
C <sub>3</sub> —C <sub>4</sub>	34,49
Бензиновые фракции C <sub>5+</sub>	39,00
ЛГ	9,77
ТГ	5,84
Кокс	4,31
Потери	1,00
Легкие олефины:	
C <sub>2</sub>	2,26
C <sub>3</sub>	14,29
C <sub>4</sub>	14,65
i—C <sub>4</sub>	6,13
C <sub>5</sub>	9,77
i—C <sub>5</sub>	6,77

\* Источник: Z. T. Li, W. Y. Shi, N. Pan, and F. K. Jaing, "DCC Flexibility for Isoolefins Production," *Advances in Fluid Catalytic Cracking*, ACS, vol. 38, no. 3, pp. 581—583.

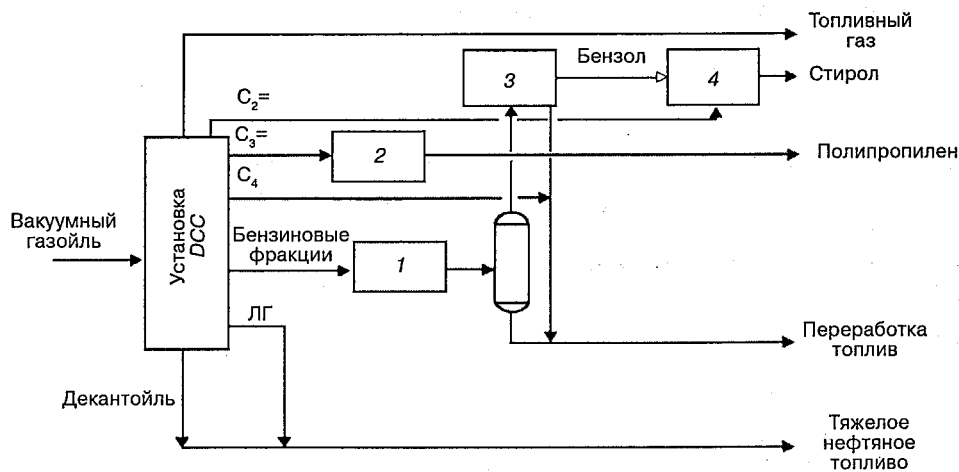
Таблица 3.2.6. Распределение изомеров в олефинах установки DCC типа II\*

Компонент, %масс.	Равновесное содержание	Содержание в режиме максимального выхода изоолефинов
Изомеры бутилена:		
бутен-1	14,7	12,8
t-2-бутен	24,5	26,7
c-2-бутен	16,7	18,6
изобутилен	44,1	41,9
Изомеры амилена:		
пентен-1	5,2	5,2
t-2-пентен	12,2	17,6
c-2-пентен	12,0	7,9
изоамилен	70,6	69,3

\* Источник: Z. T. Li, W. Y. Shi, N. Pan, and F. K. Jaing, "DCC Flexibility for Isoolefins Production," *Advances in Fluid Catalytic Cracking*, ACS, vol. 38, no. 3, pp. 581—583.

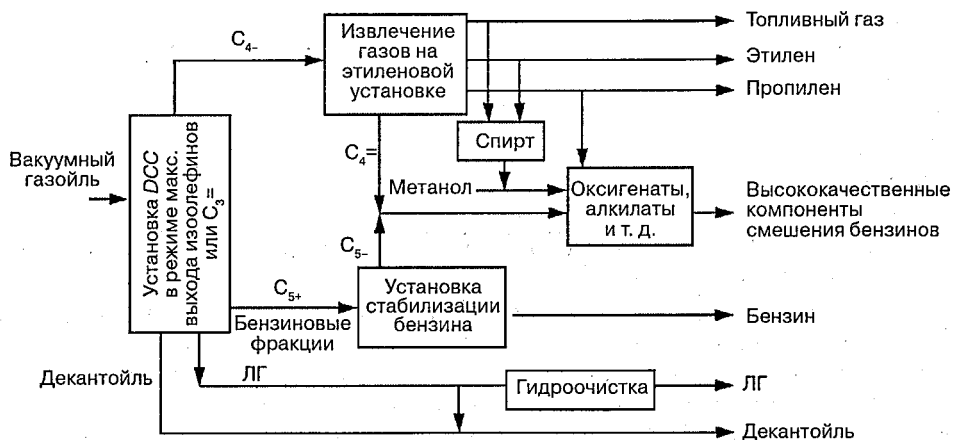
Один из возможных вариантов — использование установки DCC для увеличения производства пропилена на этиленовом заводе. Бензиновые фракции, этан, пропан и бутан этой установки подаются на установку пиролиза для получения дополнительного этилена. Имеющийся разделитель продуктов можно приспособить для переработки газообразных продуктов DCC. Нефтехимическое предприятие можно целиком перевести на переработку сырой нефти: бензиновые фракции подаются на установку пиролиза, а более тяжелые — на установку DCC.

Для производства полипропилена и стирола установку DCC можно интегрировать в нефтеперерабатывающее предприятие. Примерная схема показана на рис. 3.2.3.



**Рис. 3.2.3.** Схема производства полипропилена и стирола: 1 — избирательное гидрирование; 2 — полимеризация; 3 — экстракция ароматических углеводородов + гидродеалкилирование; 4 — этилбензол + стирол

Другой пример интеграции DCC в целях производства реформулированного бензина показан на рис. 3.2.4. Для получения товарных этилена и пропилена в эту схему можно встроить этиленовую установку, в которой применяется технология *ARS Stone & Webster*.



**Рис. 3.2.4.** Схема производства реформулированного бензина

## ЛИТЕРАТУРА

1. Lark Chapin and Warren Letzsch, "Deep Catalytic Cracking Maximize Olefin Production," NPRA Annual Meeting, AM-94-43, Mar. 20–22, 1994.
2. C. Xie, W. Shi, F. Jiang, Z. Li, Y. Fan, Q. Tang, and R. Li, "Research and Development of Deep Catalytic Cracking (DCC Type II) for Isobutylene and Isomylene Production," *Petroleum Processing and Petrochemicals*, no. 5, 1995.
3. L. Zaiting, J. Fakang, and M. Enze, "DCC — A New Propylene Production Process from Vacuum Gas Oil," NPRA Annual Meeting, AM-90-40, Mar. 25–27, 1990.
4. Lark Chapin, W. S. Letzsch, and T. E. Swaty, "Petrochemical Options from Deep Catalytic Cracking and the FCCU," NPRA Annual Meeting, AM 98-44.
5. Wang Yamin, Li Caiying, Chen Zubi, and Zhong Xiaoxiang, "Recent Advances of FCC Technology and Catalyst in RIPP," *Proceedings of 6th Annual Workshop on Catalysts in Petroleum Refining and Petrochemicals*, December 1996. KFUPM, Dhahran, Saudi Arabia.
6. Andrew Fu, D. Hunt, J. A. Bonilla, and A. Batachari, "Deep Catalytic Cracking Plant Produces Propylene in Thailand," *Oil & Gas Journal*, Jan. 12, 1998.
7. Zaiting Li, Jiang Fukang, Xie Chaogang, and Xu Youhao, "DCC Technology and Its Commercial Experience," *China Petroleum Processing and Petrochemical Technology*, no. 4, December 2000.

# Глава 3.3

## ПРОЦЕСС КРЕКИНГА С ПСЕВДООЖИЖЕННЫМ КАТАЛИЗАТОРОМ КОМПАНИИ UOP

Чарльз Л. Гемлер и Лестер Ф. Смит

*UOP LLC*

*Des Plaines, Illinois*

### ВВЕДЕНИЕ

*FCC* — процесс преобразования атмосферных газойлей прямой перегонки, вакуумных газойлей, определенных атмосферных остатков и тяжелого сырья, получаемого с других установок НПЗ, в высокооктановый бензин, легкие дистиллятные топлива и обогащенные олефином легкие газы. Особенности процесса являются сравнительно низкие капитальные затраты, надежная работа в течение длительного времени и эксплуатационная гибкость, позволяющая производителю переходить на другую структуру выхода продуктов путем простого изменения эксплуатационных параметров. Товарный бензин имеет высокое начальное октановое число и хорошие общие октановые характеристики. Кроме того, в бензин *FCC* подмешивается алкилат, получаемый из газообразных олефиновых продуктов, так как алкилат имеет высокое октановое число и хорошую чувствительность.

В типичной установке *FCC* реакции крекинга осуществляются в вертикальном реакторе-райзере, в котором жидкое сырьё контактирует с горячим порошкообразным катализатором. Поднимаясь вверх по райзеру и увлекая с собой катализатор, сырьё испаряется и расщепляется до более легких продуктов. Реакции протекают быстро, и в большинстве случаев требуется всего лишь несколько секунд контакта. Одновременно с желательными реакциями на катализаторе отлагается кокс — углеродистое вещество с низким соотношением Н/С, который снижает активность катализатора. Затем отработанный катализатор и преобразованные продукты разделяются, и первый поступает в отдельный аппарат — регенератор, где происходит выжиг кокса с целью восстановления катализатора. Восстановленный катализатор подается в основание райзера, и цикл начинается вновь.

### ИСТОРИЯ РАЗРАБОТКИ

После начальной стадии разработки в конце 1930-х гг., в мае 1942 г. в эксплуатацию была введена первая промышленная установка *FCC*. Она получила название «модель I»; вслед за ней быстро последовала «модель II». В общей сложности была спроектирована и сооружена 31 установка модели II. Эти установки, хотя и проектировались разными организациями, имели схожий принцип действия, так как он был позаимствован из общего источника — военных технологий. Некоторые из тех установок остались в строю до сегодняшнего дня. В число главных особенностей установок модели II входили реактор, расположенный вблизи уровня земли, и регенератор, смещенный в сторону и вверх. Довольно короткая линия подавала катализатор и пары углеводородов в реактор с плотным слоем. В различных местах установки применялись сдвоенные затворы, и в результате получились регенераторы низкого и более высокого давления. Промышленные данные



свидетельствовали о том, что, хотя эти первые установки имели довольно малую глубину превращения (от 40 до 55 %об.), значительная часть реакций крекинга происходила в короткой линии подачи катализатора и углеводородов.

После войны UOP ввела в промышленную эксплуатацию установку FCC с вертикальной компоновкой (рис. 3.3.1), в которой реактор низкого давления располагался непосредственно над регенератором более высокого давления. Такая конструкция явилась большим шагом по направлению от плотной к псевдооживленной фазе катализатора. В середине 1950-х гг. была внедрена конструкция с прямоточным реактором — райзером, называемая также *параллельной* (рис. 3.3.2). В этой установке регенератор был расположен вблизи уровня земли, а реактор размещался сбоку от него и находился в приподнятом положении. Регенерированный катализатор, свежее сырьё и рециркулят подавались в реактор через длинный прямой райзер, располагавшийся непосредственно под реактором. Выход продуктов и избирательность по сравнению с более ранними конструкциями были существенно выше.

Разработка цеолитных катализаторов в середине 1960-х гг. явилась кардинальным прорывом в технологии. Эти катализаторы, представляющие собой молекулярные сита, по активности, стабильности и избирательности по бензину намного превосходили применявшиеся в то время аморфные алюмосиликатные разновидности. Большинство технологических инноваций, разработанных в последние годы, опирается на цеолитные катализаторы.

Непрерывный ряд достижений, сначала в области повышения активности катализаторов, а затем в технологической схеме процесса, привел к протеканию большей части реакций крекинга в райзере в разбавленной фазе. В 1971 г. UOP ввела в промышленную эксплуатацию новую конструкцию, основанную на принципе крекинга в райзере, который затем быстро распространился и стал основой для реконструкции существующих установок. Промышленные результаты подтвердили преимущества этой системы по сравнению с предшествующими. Крекинг в райзере обеспечивал повышенную избира-

Камера снижения давления

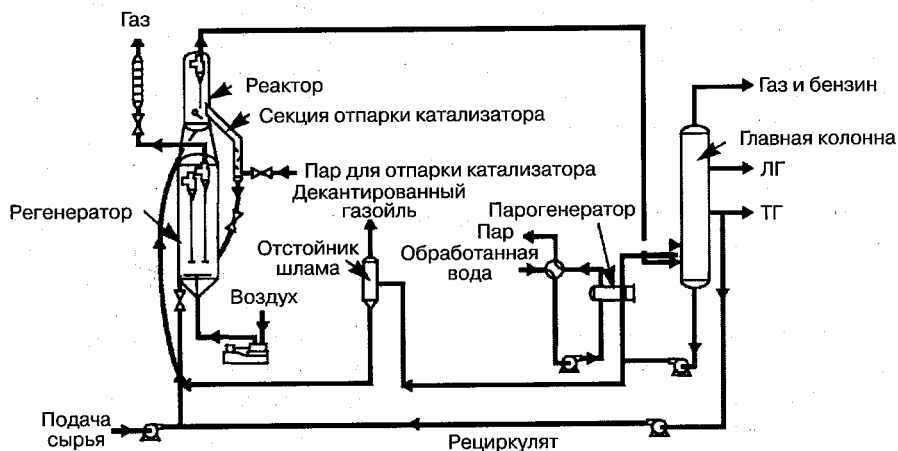


Рис. 3.3.1. Установка FCC UOP с вертикальной компоновкой

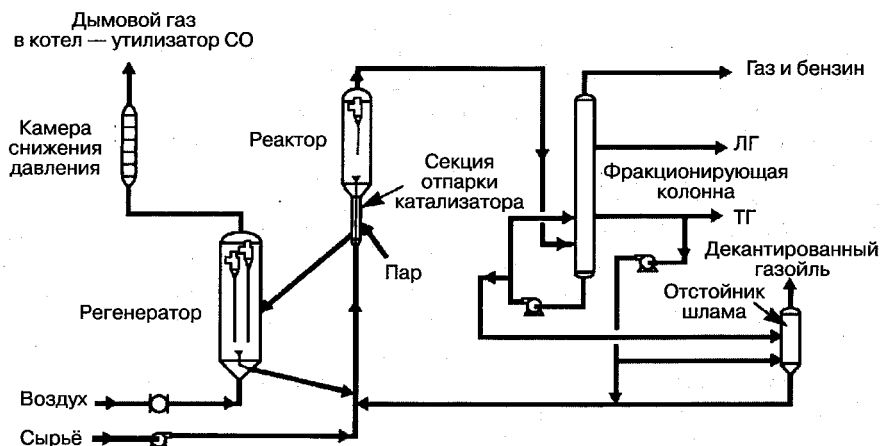


Рис. 3.3.2. Установка FCC UOP с прямоточным райзером

тельность по бензину и пониженный выход газа и кокса, что говорило о снижении интенсивности вторичных реакций крекинга с образованием нежелательных продуктов. Такая тенденция продолжалась в течение ряда лет, пока технология процесса была сосредоточена на повышении избирательности по требуемым продуктам и снижении выхода побочных. При сравнительно умеренных условиях переработки удлиненные райзеры и циклоны грубой очистки были вполне приемлемыми. Когда условия реакций стали более жесткими, в применение вошли вентилируемые райзеры с концевым оборудованием в виде глухо соединенных с ними циклонов. Еще большую избирательность обеспечила предварительная отгонка, предпринимаемая с целью лучшего удержания углеводородов, которые в противном случае через погружные стояки циклонов попадали бы в реактор. Одним из примеров такой избирательной конструкции окончания райзера является система вихревого разделения (англ. *vortex separation system* — VSS; рис. 3.3.3). В таких конструкциях фактически достигается принцип полной локализации крекинга в райзере, когда почти все реакции протекают в райзере и его конечном оборудовании.

Для улучшения избирательности при крекинге в райзере исключительно важен хороший начальный контакт сырья и катализатора. Поэтому уже в течение ряда лет много внимания уделяется улучшению работы распределителя сырья, а также его правильному размещению. Были проведены исследования по определению необходимого количества диспергатора и требуемого перепада давлений, а также геометрических характеристик различных форсунок для инъекции сырья, которые привели к разработке весьма успешного устройства распределения сырья под названием *Optimix* [1]. Форсунки подачи сырья — всего лишь одна, хотя и важная, составляющая системы распределения сырья. Движение в сторону интенсификации реакций требует еще большего внимания к характеристикам систем распределения сырья современных установок FCC.

Хотя к настоящему времени исследования сосредоточились на конструкции реактора, значительные изменения были внесены и в процесс регенерации. В течение первых 20 лет истории установок FCC дымовые газы регенераторов содержали значительные количества окиси (CO) и двуокиси (CO<sub>2</sub>) углерода. В этом режиме частичного сжига-

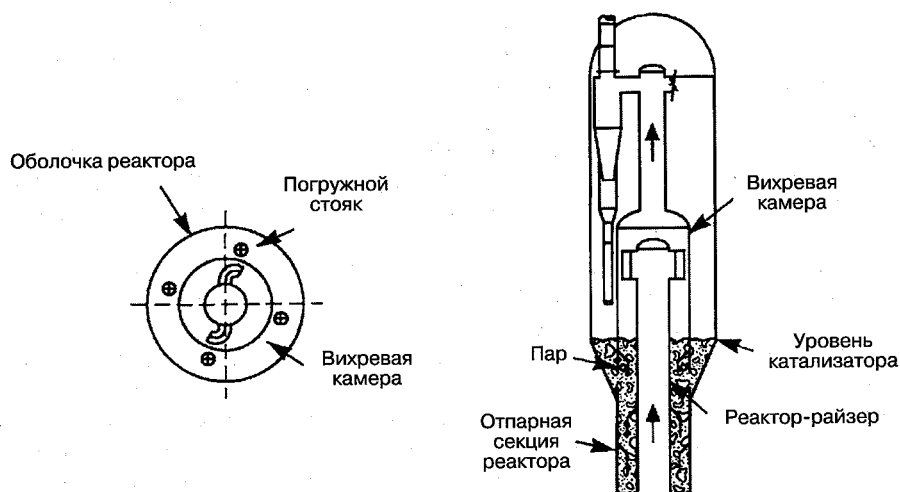


Рис. 3.3.3. Система вихревого разделения VSS компании UOP

ния после регенерации отработанного катализатора в нём оставалось несколько десятых долей процента углерода. Основным усовершенствованием в технологии *FCC* стала разработка в начале 1970-х гг. катализаторов и оборудования, позволяющих полностью сжигать в регенераторе  $\text{CO}$  до  $\text{CO}_2$ . В 1973 г. одна из действующих установок *FCC* была реконструирована с использованием новой высокоэффективной технологии регенерации, которая позволяла полностью сжигать  $\text{CO}$ . За этим в 1974 г. последовал пуск установки *FCC UOP*, специально рассчитанной на новую технологию регенерации. Результатами разработки новой конструкции регенератора явились малый выход кокса, сниженный уровень выбросов  $\text{CO}$  (отвечающий экологическим нормам), улучшенная структура выхода продуктов и лучшее их качество.

Конструкция типичной установки *FCC* включает в себя одинарный регенератор для выжигания кокса с поверхности катализатора. Хотя регенератор может работать в режиме как полного, так и частичного сжигания, в новых установках наблюдается тенденция к преобладанию полного сжигания, так как экологической приемлемости дымового газа в этом случае можно достичь и без котла — утилизатора  $\text{CO}$ . Такой котел потребовался бы в режиме частичного сжигания, чтобы снизить уровень выбросов  $\text{CO}$  до допустимого.

В связи с осложнениями в поставках нефти в конце 1970-х гг. и ухудшением экономических показателей НПЗ в сферу внимания производителей попала переработка более тяжелого сырья, в особенности атмосферных остатков. В поисках способа эффективной переработки сильно загрязненных остатков *Ashland Oil* и *UOP* решили объединить свои усилия, сосредоточив их на разработке концепции каталитического крекинга в псевдоожиженном слое, что могло бы расширить номенклатуру перерабатываемого сырья. Результатом этого сотрудничества явился процесс преобразования тяжелого сырья, который впервые нашел промышленное применение в 1983 г. Его новаторскими особенностями были двухступенчатый регенератор, лучше справляющийся с коксом, выход которого при переработке остатков был повышенным, и холодильник катализатора

новой конструкции, лучше контролирующей температуру регенерации. Двухступенчатый регенератор способствовал регулированию теплового баланса установки благодаря тому, что одна ступень работала в режиме полного сжигания, а другая — частичного. Для соблюдения ограничений на выбросы СО образующийся дымовой газ подавался в котел-утилизатор. Новый холодильник катализатора в плотной фазе не только принимал участие в регулировании температуры в регенераторе и контроле суммарного теплового баланса, но и поддерживал скорость циркуляции катализатора на уровне, обеспечивающем требуемую интенсивность реакций [2].

Прогресс в катализаторах (в особенности повышение устойчивости к металлам), новаторские конструктивные особенности и дополнительный контроль теплового баланса холодильником катализатора позволили перерабатывать некоторые довольно тяжелые атмосферные остатки. Объемы переработки остатков постепенно настолько возросли, что многие старые установки FCC и примерно половина новых перерабатывают в настоящее время тяжелые остатки или их основные компоненты. В реконструируемых установках [3] весьма успешно использовались холодильники катализатора (рис. 3.3.4), нашедшие широкое применение ввиду способности этого аппарата управлять количеством отводимой теплоты.

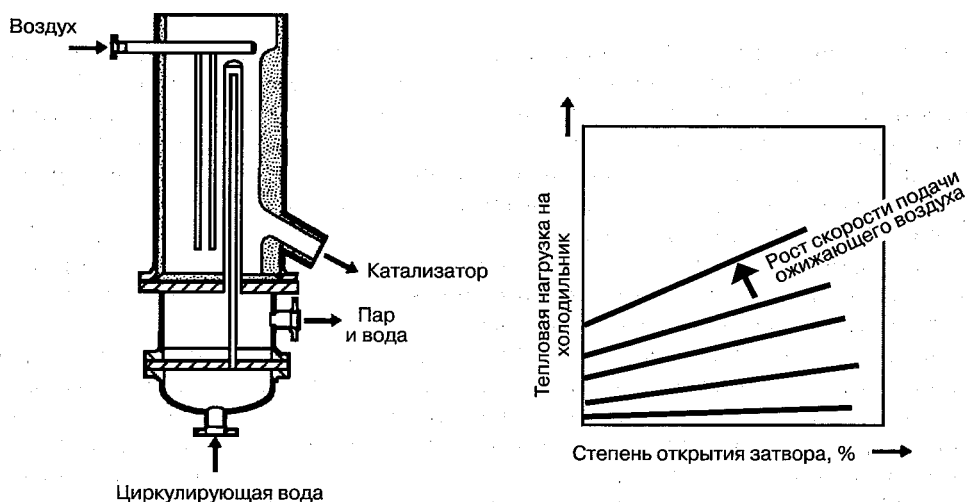


Рис. 3.3.4. Холодильник катализатора конструкции UOP

Изобретательский и новаторский дух, которым характеризовалось развитие процесса FCC со времени его появления, породил множество механических и технологических усовершенствований, способствующих дальнейшему улучшению избирательности реакций крекинга. Улучшенные распределители сырья, более эффективное концевое оборудование райзера и избирательность быстро протекающих реакций крекинга — это недавние достижения. Появление дальнейших усовершенствований обусловлено ключевой ролью каталитического крекинга в нефтеперерабатывающем производстве.

## ХИМИЯ ПРОЦЕССА

Ввиду сложности химии каталитического крекинга она описывается здесь лишь в общих чертах. Читатели, которых интересует более подробное описание, могут обратиться к статье [4].

Сырьем для процесса FCC являются сложные смеси углеводородов различных типов, начиная от малых и до крупных молекул, содержащих несколько десятков атомов углерода. Сырьё содержит сравнительно небольшие количества таких загрязняющих примесей, как металлоорганические соединения и органические соединения серы и азота. Относительные доли этих примесей зависят от географии источника сырой нефти и интервалов кипения компонентов сырья FCC. Сырьё можно классифицировать на основе его крекируемости — легкости его расщепления в условиях крекинга. Крекируемость зависит от относительной доли парафиновых, нафтеновых и ароматических компонентов в сырье.

Как правило, крекируемость сырья установки можно связать с некоторыми простыми параметрами, такими как содержание водорода в сырье или применяемый компанией UOP характеризующий фактор  $K$ , определяемый как

$$K = \frac{\sqrt[3]{T_b}}{sg},$$

где  $T_b$  — среднее арифметическое значение температур кипения компонентов сырья в градусах Реомюра ( $^{\circ}\text{R}$ );  $sg$  — относительная плотность. На основании большого количества экспериментальных и промышленных данных крекируемость можно классифицировать так, как показано в табл. 3.3.1.

Таблица 3.3.1. Крекируемость сырья

Интервал значений характеристического коэффициента $K$	Относительная крекируемость	Тип сырья
$> 12,0$	Высокая	Парафинистое
$11,5-11,6$	Средняя	Нафтеновое
$< 11,3$	Трудно крекируемое сырьё	Ароматическое

Соединения серы мало влияют на крекируемость; крекированные соединения серы распределяются по жидким продуктам, которые перед использованием требуется очищать. Кроме того, сера выводится с установки в виде  $\text{H}_2\text{S}$  и собственных оксидов, что может породить проблему загрязнения воздуха.

Металлоорганические соединения отлагаются на циркулирующем катализаторе, и после регенерации почти все металлы, содержащиеся в сырье, остаются на катализаторе. Отложившиеся металлы оказывают довольно вредное воздействие в двух отношениях: они влияют на распределение продуктов в структуре выхода, вызывая образование большего количества газов, особенно водорода, и сильно деактивируют катализатор. Чтобы противостоять этому воздействию, для поддержания активности приходится добавлять больше свежего катализатора. Тяжелые полициклические ароматические соединения расщепляются чрезвычайно трудно; эти молекулы рассматриваются как предшественники кокса.

Как правило, количество примесей в сырье увеличивается с ростом его КК. Когда КК переходит за пределы *интервала испаряемости* (примерно выше 1050 °F (566 °C)), количество примесей резко увеличивается, что создает главную проблему при переработке. Одним из решений этой проблемы является гидроочистка сырья. Большая часть серы и азота переходит из сырья в сравнительно легко удаляемые  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{NH}_3$ , а не в продукты или оксиды в дымовом газе. Металлы необратимо отлагаются на катализаторе гидроочистки, который подвергается периодической замене. Кроме удаления примесей, гидроочистка снижает коксуемость, улучшает крекируемость сырья, а крекинг гидроочищенного сырья, ввиду большего содержания водорода, происходит при лучшей избирательности к продуктам.

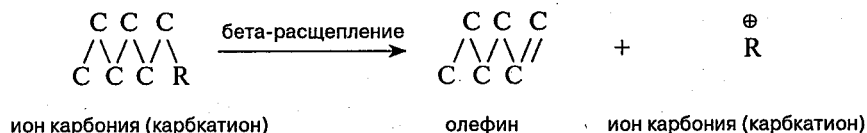
Химию реакций крекинга и образующиеся продукты можно описать через карбоний-ионный механизм. Все катализаторы крекинга, как прежние алюмосиликатные, так и современные цеолитные, обладают кислотными свойствами; реакции углеводородов на этих катализаторах схожи с хорошо изученными реакциями карбониевого иона, происходящими в однородных растворах сильных кислот. Эти реакции коренным образом отличаются от реакций термического крекинга. При термическом крекинге разрыв связей происходит произвольным образом; при каталитическом — связи разрываются упорядоченно и избирательно.

Для объяснения того, как инициируется процесс крекинга, то есть как образуются первые ионы карбония, выдвигаются самые различные теории. Одна из них утверждает, что источником этих ионов служат олефины, которые, в свою очередь, образуются вследствие термических эффектов при начальном контакте катализатора с сырьем или же изначально присутствуют в последнем, так как при температурах, которыми сопровождается каталитический крекинг, может происходить и термический крекинг. Другое объяснение состоит в том, что ион карбония образуется при взаимодействии молекул водорода с центрами кислот Брэнстеда или Льюиса на катализаторе. В общем, точный механизм этого процесса пока недостаточно изучен.

Образовавшиеся в сырье ионы карбония могут принимать участие в реакциях нескольких типов:

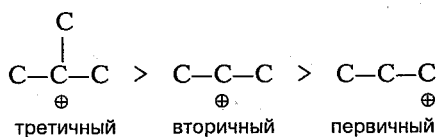
- расщепляться до меньших молекул;
- реагировать с другими молекулами;
- изомеризоваться в другую форму;
- реагировать с катализатором, что прерывает цепь реакций.

Реакция крекинга обычно отвечает правилу бета-расщепления. Связь C—C в бета-позиции относительно положительно заряженного атома углерода стремится раскрыться:



Эта реакция наиболее вероятна, так как она влечет за собой лишь перераспределение электронов. Оба образующихся фрагмента являются активными. Олефин может образовывать новый ион карбония с катализатором. Радикал  $\text{R}^+$ , первичный карбониевый ион, может вступать в дальнейшие реакции, обычно путем перегруппировки во вторичный ион карбония и повторением бета-расщепления.

Стабильность карбониевых ионов убывает в следующей последовательности:



Реакции всегда происходят в направлении образования более стабильного карбониевого иона. Поэтому изомеризация вторичных карбониевых ионов до третичных — обычное явление. Эти реакции продолжаются серией шагов, включая миграцию гидридов или даже алкильных либо ариловых групп вдоль углеродной цепи. Их конечным результатом является выход продуктов с высоким соотношением разветвленных изомеров к неразветвленным (с прямой цепью).

Образование кокса при каталитическом крекинге, особенно его химическая природа, также представляет собой сложный вопрос; для его объяснения выдвигалось множество теорий. Возможно, образование кокса на катализаторе, неизбежное при каталитическом крекинге, обусловлено дегидрированием (реакциями распада) и реакциями конденсации полициклических ароматических углеводородов или олефинов на поверхности катализатора. Кокс, образованный посредством этих механизмов, в конечном итоге блокирует активные кислотные центры и поры катализатора. Единственный выход — регенерация катализатора для сохранения его активности путем сжигания кокса до CO и CO<sub>2</sub> в регенераторе, что является важным фактором в работе современных установок FCC.

## ТЕРМОДИНАМИКА КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА

Термодинамика крекинга, как и его химия, сложна из-за большого числа углеводородов, подвергающихся превращениям. Ключевая реакция крекинга — бета-расщепление — не ограничена равновесными условиями, поэтому в оценке степени полноты реакции или подборе рабочих параметров термодинамика имеет ограниченное применение. Крекинг сравнительно длинноцепных парафинов и олефинов при температуре реакции может протекать более чем до 95%-ной полноты.

Определенные реакции переноса водорода ведут себя подобным же образом. Реакции изомеризации, трансалкилирования, деалкилирования и дегидрирования являются промежуточными на пути к достижению равновесия. Повышенные температуры менее благоприятны для таких реакций конденсации, как полимеризация олефинов и алкилирование парафинов.

Протекание как экзотермических, так и эндотермических реакций влияет на общую теплоту реакции, которая зависит от сырья, температуры и глубины превращения. Как правило, при низкой или средней глубине превращения преобладают эндотермические реакции крекинга, а при высокой — начинает проявляться влияние экзотермических реакций. В целом реакция является достаточно эндотермической, и в реактор приходится подводить теплоту. Теплота подводится регенерированным катализатором. Более подробное описание теплового баланса установки будет представлено ниже.

## ИСТОРИЯ РАЗРАБОТКИ КАТАЛИЗАТОРОВ

Совершенствование катализаторов шло параллельно совершенствованию конструкции установок FCC. Самыми первыми образцами были измельченные аморфные алюмосиликаты. По сравнению с современными катализаторами они имели низкую активность

и стабильность. Кроме того, они плохо подходили для псевдоожижения. Для обеспечения бесперебойной циркуляции приходилось улавливать из дымового газа тонкие частицы и возвращать их в процесс.

В 1946 г. появились получаемые путем распыления микросферические синтетические алюмосиликатные катализаторы. Этот тип катализаторов, содержащий от 10 до 13% алюминия, был общепринятым, пока в конце 1950-х гг. не появился более активный и стабильный катализатор с высоким содержанием алюминия (25 %масс.). Эти катализаторы, тоже получаемые путем распыления, обладали и улучшенной псевдоожижаемостью.

Знаменательный шаг в истории развития катализаторов крекинга произошел в начале 1960-х гг., когда их номенклатура пополнилась молекулярными ситами. Основанные на них катализаторы проявляли значительно более высокую активность и стабильность по сравнению с существовавшими в то время. Эти кристаллические катализаторы идеально подходят для крекинга в райзере с кратковременным контактом. Помимо высокой активности, они обладают более высокой избирательностью к бензину по сравнению с аморфными разновидностями.

На установках *FCC* применяется широкий ассортимент катализаторов: от низкоактивных аморфных до высокоактивных цеолитных. Данные табл. 3.3.2 дают сравнительную характеристику различных катализаторов, участвующих в переработке одного и того же сырья на экспериментальной установке при идентичных условиях. Несмотря на довольно широкий разброс таких показателей, как состав алюмосиликатной матрицы, содержание цеолита и химическая однородность, значительная часть современных промышленно производимых высокоактивных цеолитных катализаторов обладает высокой активностью, необходимой для современных технологических процессов.

Таблица 3.3.2. Влияние активности катализаторов на показатели процесса\*

	Аморфные катализаторы	Молекулярные сита		
		низкоактивные	среднеактивные	высокоактивные
Глубина превращения, %об.	63,0	67,9	76,5	78,9
Выход бензина, %об.	45,1	51,6	55,4	57,6
ОЧи	93,3	92,6	92,3	92,3

\* База для расчета: высокосернистый ближневосточный газойль, плотность 23,7 °API, относительная плотность 0,912, фактор *K* по *UOP* 11,84, содержание серы 2,48 %масс.

Основной расщепляющий компонент катализатора *FCC* — цеолит типа *Y*, а его содержание является показателем площади поверхности микропор. Способность цеолита катализировать реакции переноса водорода можно регулировать изменением степени замещения редкоземельными металлами. Второй компонент — глинозем, способствующий расщеплению более крупных молекул сырья. Содержание активного глинозема является показателем площади поверхности мезопор. Могут применяться различные типы глиноземов, в зависимости от чего функция глинозема изменяется от активного расщепляющего компонента до простого связующего для придания механической прочности. В табл. 3.3.3 приведены типичные диапазоны свойств промышленно производимого катализатора *FCC*.

Наблюдающаяся тенденция повышения стойкости современных катализаторов к истиранию отвечает задаче сокращения выбросов твердых частиц в атмосферу. Кроме того,



Таблица 3.3.3. Свойства свежего катализатора FCC

Показатель	Значение
Кажущаяся плотность, г/мл	0,7–0,9
Общая площадь поверхности, м <sup>2</sup> /г	130–370
Площадь поверхности микропор, м <sup>2</sup> /г	100–250
Площадь поверхности мезопор, м <sup>2</sup> /г	30–120
Содержание редкоземельных металлов $\text{Re}_2\text{O}_3$ , %масс.:	
при малой площади поверхности микропор	0,3–1,5
при большой площади поверхности микропор	0,8–3,5
Содержание глинозема $\text{Al}_2\text{O}_3$ , %масс.	25–50

она оказывает влияние на конструкцию современных установок FCC: повышение стойкости к истиранию означает снижение количества катализатора, уносимого в циклоны.

Один из важных вопросов в области применения катализаторов — включение в состав последних определенных добавок в целях улучшения отдельных функций процесса. Так, например, ввод некоторых твердых каталитических добавок может преследовать следующие цели: 1) стимулирование сжигания окиси углерода в регенераторе; 2) стимулирование крекирования части бензина и, как следствие, увеличение выхода легких олефинов и октанового числа; 3) улучшение крекирования нижнего продукта; 4) снижение содержания оксидов серы в дымовом газе; 5) снижение содержания серы в товарном бензине.

## ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА

Всякий комплекс FCC содержит следующие секции (рис. 3.3.5):

- *Реактор и регенератор.* В реакторе происходит крекирование сырья до продуктов, содержащих углеводороды от метана до наиболее высококипящих компонентов, а также водород и сероводород. В регенераторе осуществляется восстановление циркулирующего отработанного катализатора путем выжигания кокса горячим воздухом.
- *Главная фракционирующая колонна.* Здесь происходит разделение смеси на различные продукты. Верхний продукт колонны — бензин и более легкие фракции. Более тяжелые жидкие продукты — тяжелые бензиновые фракции и газойли — отбираются в виде боковых погонов; в виде нижнего продукта отделяется остаток — шлам.
- *Секция концентрирования газов.* В этой секции, обычно называемой *установкой ненаасыщенных газов*, происходит разделение нестабильного бензина и более легких верхних продуктов фракционирующей колонны на топливный газ, углеводороды  $\text{C}_3$ – $\text{C}_4$  для алкилирования или полимеризации, а также на дебутанизованный бензин, который практически готов для потребления, если только не предназначен для дальнейшей химической обработки.

В зависимости от задач нефтеперерабатывающего предприятия некоторые непревращенные вещества в интервале кипения сырья могут возвращаться в реактор. Как правило, *превращение*, глубина которого обычно определяется как 100 минус процент по жидкому объему продуктов тяжелее бензина, никогда не доходит до завершения. Нижний продукт фракционирующей колонны — *шлам* (иногда называемый *остаточным маслом*) — обычно используют для подмешивания в тяжелое нефтяное топливо. Легкий

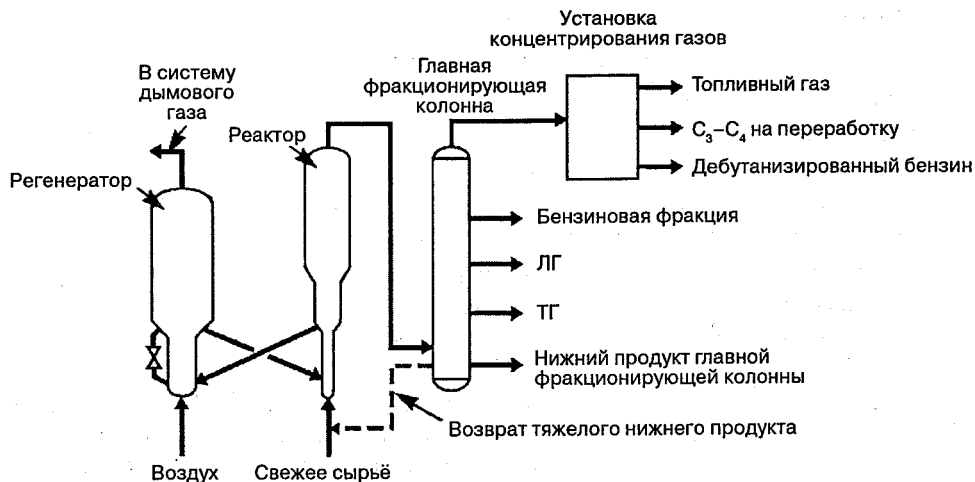


Рис. 3.3.5. Общая технологическая схема комплекса *FCC UOP* без системы дымового газа

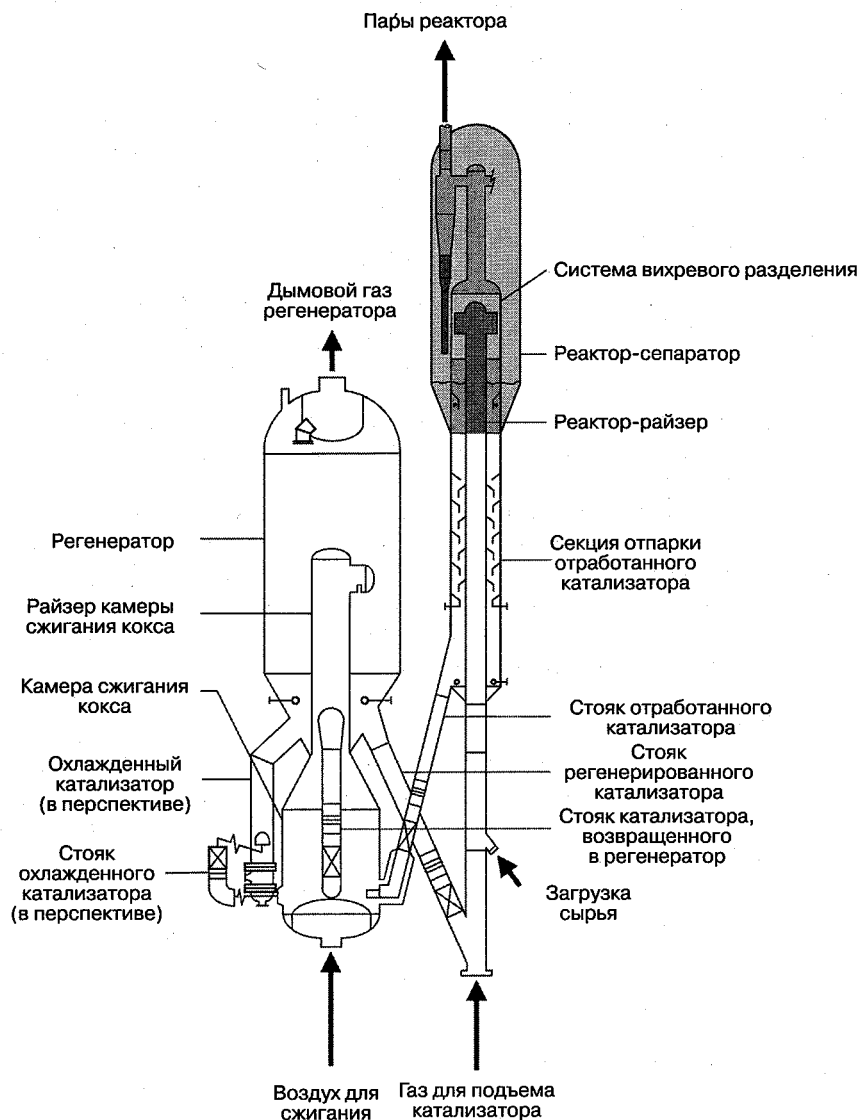
газойль, получаемый в виде бокового погона, обычно используют для обогрева зданий, хотя эта фракция пригодна и для смешения дизельных топлив.

В состав современной установки *FCC*, как правило, входит какое-либо оборудование для обработки дымового газа. Последний обладает значительным количеством энергии, которую можно преобразовать и использовать. Обычно дымовой газ состоит из азота воздуха, используемого для сжигания в регенераторе, продуктов сжигания кокса (оксиды углерода, серы, азота и водяные пары), тонких частиц катализатора и остаточных количеств других соединений. Дымовой газ, выходящий из регенератора, имеет высокую температуру, около 1292–1436 °F (700–780 °C), и избыточное давление от 10 до 40 фунт/дюйм<sup>2</sup> (от 0,7 до 2,8 бар). Тепловую и кинетическую энергию дымового газа можно использовать для выработки пара или электроэнергии (в турбодетандере и генераторе). СО дымового газа можно дожигать до CO<sub>2</sub> в котле-утилизаторе, вырабатывающем пар высокого давления. Тонкие частицы катализатора улавливаются электростатическим фильтром или специально предназначенной для этого третьей ступенью сепаратора.

### Секция реактора и регенератора

Центральная часть типичного комплекса *FCC* (рис. 3.3.6) — секция реактора и регенератора. При работе установки в реактор-райзер вместе с регенерированным катализатором подается свежее сырьё и, в зависимости от требуемой структуры выхода продуктов, возвращаемые газойли (рециркулят). Сырьё может подогреваться путем теплообмена или подогревателем прямого нагрева.

Горячий регенерированный катализатор испаряет сырьё, и начинаются реакции крекинга; образующиеся пары поднимают катализатор вверх по райзеру, где реакции крекинга завершаются и катализатор быстро отделяется от паров углеводородов, чтобы свести к минимуму вторичные реакции. Смесь катализатора и углеводородов поступает из райзера через устройство, отделяющее от газа значительную часть катализатора —



**Рис. 3.3.6.** Современная установка FCC UOP с камерой сжигания кокса

в реактор-сепаратор. Окончательное разделение катализатора и паров продуктов осуществляется в циклонах.

Продукты из реактора поступают в главную фракционирующую колонну для разделения на попутные газообразные легкоолефиновые продукты, бензин и газойлевые фракции. Отработанный катализатор опускается из реактора-сепаратора в отпарную секцию, в которой противоточный поток пара вытесняет из катализатора пары углеводородов,

содержащиеся в порах, и часть адсорбированных паров. Отпаренный катализатор опускается по стояку в регенератор.

В ходе реакции крекинга на циркулирующем катализаторе отлагается углеродистый побочный продукт — кокс, который непрерывно выжигается в регенераторе с поверхности катализатора. Основная задача регенератора — восстановление активности катализатора в такой степени, чтобы при возврате в реакторную секцию он мог продолжать выполнять свою функцию. Регенератор превращает в газ кокс, отложившийся на поверхности частиц катализатора, и одновременно сообщает циркулирующему катализатору тепловую энергию. Энергия, которую несет горячий регенерированный катализатор, идет на покрытие тепловых потребностей секции крекирования (в следующем подразделе будет подробнее рассмотрено понятие *теплового баланса*).

При необходимости регенератор можно эксплуатировать в условиях, при которых достигается полное или частичное внутреннее сжигание CO до CO<sub>2</sub>, или же CO можно дожигать до CO<sub>2</sub> во внешнем котле дожига. Если CO дожигается до CO<sub>2</sub> в регенераторе, в котле-утилизаторе можно извлечь из дымового газа значительное количество теплоты. Перед выходом из регенератора дымовой газ пропускается через циклонные сепараторы, чтобы свести к минимуму унос катализатора.

Для поддержания активности рабочего заряда катализатора и восполнения потерь последнего вследствие уноса дымовым газом в систему циркулирующего катализатора подается свежий катализатор из бункера-накопителя. Дополнительный бункер-накопитель предназначен для сбора отработанного катализатора, выводимого с установки с целью поддержания активности катализатора на требуемом уровне, и для его хранения во время остановок в целях обслуживания и ремонта установки.

## Тепловой баланс

Схема теплового баланса установки на рис. 3.3.7 демонстрирует тепловую связь между секциями реактора и регенератора. Как и другие крупные промышленные технологические установки, режим установки FCC является по существу адиабатическим. Суммарный тепловой баланс можно выразить в следующем виде:

$$Q_{RG} = (Q_P - Q_{FD}) + (Q_{FG} - Q_A) + Q_{RX} + (Q_{L1} + Q_{L2}),$$

где  $Q_{RG}$  — теплота сгорания кокса;  $(Q_P - Q_{FD})$  — разность энтальпий продуктов и сырья с учетом рециркуляции;  $(Q_{FG} - Q_A)$  — разность энтальпий дымового газа и воздуха для регенерации;  $Q_{RX}$  — теплота реакции;  $(Q_{L1} + Q_{L2})$  — тепловые потери.

Это уравнение, сильно упрощенное для представления лишь главных тепловых составляющих, описывает суммарный тепловой баланс реактора и регенератора. Энергии  $Q_{RG}$ , высвобождаемой при сжигании кокса в регенераторе, достаточно для покрытия всех тепловых потребностей реактора и регенератора. Теплота расходуется:

- на подогрев сырья и рециркулята до температуры реакции;
- испарение сырья и рециркулята;
- обеспечение эндотермических реакций, покрытие побочных тепловых потребностей реактора и восполнение потерь в последнем;
- подогрев регенерационного воздуха до температуры дымового газа и восполнение потерь в регенераторе.

Циркулирующий катализатор становится средой для переноса из регенератора тепловой энергии, необходимой для покрытия потребностей реактора. Поэтому вся тепловая

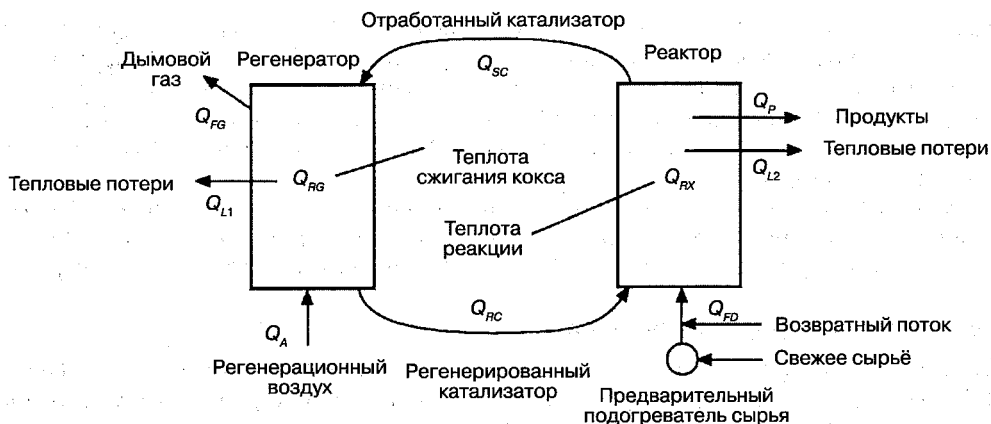


Рис. 3.3.7. Тепловой баланс установки FCC

потребность реактора покрывается за счет разности энтальпий регенерированного и закоксованного (отработанного) катализаторов ( $Q_{RC} - Q_{SC}$ ).

Кратность циркуляции катализатора является важным эксплуатационным параметром, так как катализатор не только обеспечивает процесс теплотой, но и влияет на глубину превращения соответственно его количеству в реакторе относительно количества сырья, выражаемому в виде хорошо известного *соотношения катализатор/сырьё*. На практике соотношение катализатор/сырьё не регулируется непосредственно: его изменение косвенно зависит от вариаций главных эксплуатационных параметров. Например, увеличение соотношения катализатор/сырьё вызывается увеличением температуры в реакторе, а также снижением температуры регенератора или же предварительного подогрева сырья. Когда условия процесса изменяются так, что происходит увеличение соотношения катализатор/сырьё, обычно наблюдается и увеличение глубины превращения.

Обычно массовое соотношение катализатор/сырьё прямо связано с тепловым балансом установки. Одно из важных исключений имеет место, когда закоксованный катализатор из реактора возвращается в зону контакта с сырьем в обход регенератора. Такой прием, именуемый технологией *RxCat* и разработанный UOP, обеспечивает повышение соотношения катализатор/сырьё в реакционной зоне, хотя часть катализатора теперь содержит больше углерода. Технология *RxCat* предназначена для случаев, когда имеется высококачественное сырьё с малым выходом кокса и когда требуется увеличение интенсивности крекинга или повышение выхода легких олефинов. Технология *RxCat* является неотъемлемой частью процесса *PetroFCC* компании UOP, который будет рассмотрен несколько позже.

### Секция фракционирования

Пары продуктов из реактора поступают в главную фракционирующую колонну, с верха которой отбираются и направляются на установку концентрирования газа бензин и олефинсодержащие газы. Легкий газойль, отбираемый в виде бокового погона, подвергается отпарке для удаления легких фракций и направляется в емкость. Нижний продукт отбирается в виде шлама или остаточного (осветленного) масла. Вследствие высокой

эффективности системы разделения углеводородов и катализатора унос последнего в фракционирующую колонну невелик. Тяжелый продукт, отбираемый с низа колонны, не нуждается в отстое (осветлении), если он не предназначен для специального потребления, например для производства углеродной сажи, которое требует низкого содержания твердых веществ. В некоторых случаях тяжелый нижний продукт может возвращаться в реактор-райзер.

Теплота отходящих из колонны потоков максимально утилизируется. Легкий и тяжелый газойли обычно отдают тепло путем теплообмена в секции концентрирования газов, а теплота циркулирующего нижнего продукта используется для выработки пара.

### Секция концентрирования газов

Секция концентрирования газов, или установка ненасыщенных газов, представляет собой совокупность абсорберов и фракционирующих колонн, которые разделяют верхний продукт главной фракционирующей колонны на бензин и другие желательные легкие продукты. Иногда в секцию концентрирования газов установки подаются олефинсодержащие газы других процессов, например коксования.

На рис. 3.3.8 показана типичная четырехколонная установка концентрирования газов. Газ из приемника верхнего продукта главной колонны установки FCC компримируется и через охладитель подается вместе с нижним продуктом первичного абсорбера и верхним газом отгонной колонны в ресивер высокого давления. Из ресивера газ направляется в первичный абсорбер, где контактирует с нестабильным бензином из приемника верхнего продукта главной колонны. Результатом этого контакта является разделение сырья, поступающего в первичный абсорбер, на фракции  $C_{3+}$  и  $C_{2-}$ . Отходящий газ абсорбера направляется во вторичный губчатый абсорбер, в котором ЛГ, поступающий из главной колонны, абсорбирует большую часть оставшихся в газе углеводородов  $C_{5+}$ . Абсорбируется также часть углеводородов  $C_3$  и  $C_4$ . Обогащенный газойль возвращается из

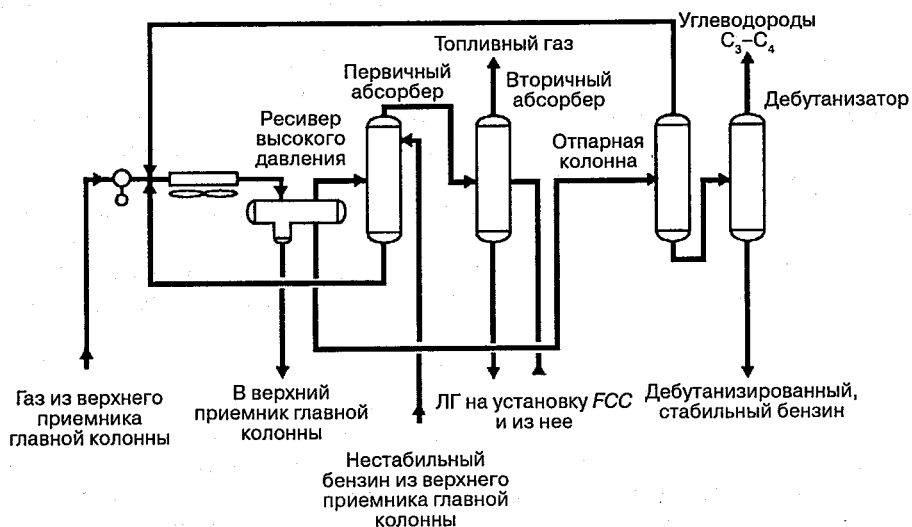


Рис. 3.3.8. Типичная установка концентрирования газов

вторичного абсорбера в главную колонну. Верхний продукт абсорбера, лишенный большей части ценных продуктов  $C_{3+}$ , но содержащий  $H_2S$ , направляется в систему топливного газа или на переработку.

Жидкость из сепаратора высокого давления подается в отпарную колонну, с верха которой отбирается большая часть углеводородов  $C_{2-}$  для возвращения в сепаратор высокого давления. Жидкий нижний продукт отгонной колонны направляется в дебутанизатор, в котором отделяется фракция  $C_3-C_4$ . В некоторых случаях этот продукт подвергается дальнейшему разделению на углеводороды  $C_3$  и  $C_4$  или подается на установку алкилирования или каталитической олигомеризации для получения бензина. Нижний продукт дебутанизатора, представляющий собой стабилизированный бензин, при необходимости направляется на обработку, а затем в емкость для хранения.

Здесь описано минимально необходимое оборудование секции концентрирования газов. Иногда в состав секции включают колонну для разделения бензина на легкую и тяжелую фракции. Сероводород из топливного газа или из  $C_3-C_4$  можно уловить путем абсорбции на установке обработки амином. Поэтому некоторые установки концентрирования газов содержат шесть-семь колонн.

## СОВРЕМЕННАЯ УСТАНОВКА КРЕКИНГА С ПСЕВДООЖИЖЕННЫМ КАТАЛИЗАТОРОМ КОМПАНИИ UOP

Современная установка FCC, как, пожалуй, и любая другая технологическая установка НПЗ, отражает всю совокупность технологических и конструктивных особенностей. Основополагающие принципы псевдооживления, тепло-, массопереноса, кинетики реакций, термодинамики и действия катализаторов, примененные в сочетании с практическим опытом проектирования конструкций, дают в результате чрезвычайно надежную установку с достаточно сложной спецификой. Результирующий технологический процесс сочетает в себе избирательность структуры выхода с долговременной непрерывной работой.

### Реактор

Преимущества реакционной системы, в которой особое значение придается кратковременности контакта, привели к современной конструкции (см. рис. 3.3.6), хорошо приспособленной к тем высокоактивным и высокоизбирательным цеолитным катализаторам, что существуют в настоящее время. Особое внимание обращено на надлежащий начальный контакт сырья и катализатора с последующим подъемом их в потоке управляемого режима. Затем продукты реакции и катализатор быстро разделяются путем вытеснения и отпарки углеводородов из последнего, который после этого поступает в регенератор. При таком способе крекинга в райзере структура выхода избирательна к бензину, а также к олефинам  $C_3-C_4$ . Высокие значения температур, при которых протекают реакции, позволяют повысить октановое число бензина и выход легких олефинов для переработки в последующих установках алкилирования и этерификации.

Эти отдельные улучшения условий протекания реакций не ограничиваются новыми установками. Многие старые установки FCC реконструируют путем внесения изменений в важные аспекты контакта сырья и катализатора, а также конечного оборудования райзера и отпарки катализатора. В табл. 3.3.4 представлены положительные изменения в структуре выхода после реконструкции до райзера с системой вихревой сепарации, улучшенной конструкцией отпарной секции и системой распределения сырья *Optimix*.

В демонстрационных целях реконструированная установка некоторое время работала при той же глубине превращения, что и до реконструкции. Затем она была переведена в режим работы с тем же выходом кокса и максимальным использованием производительности воздухоудвки. Очевидное улучшение избирательности реконструированной установки — причина того, что такой вид реконструкции получил широкое признание. Кроме того, были заменены райзеры, стояки катализатора и затворы катализаторопроводов, так как многие из таких старых установок в течение ряда лет эксплуатировались при значительно большей производительности.

Таблица 3.3.4. Показатели выхода продуктов FCC до и после реконструкции

	До реконструкции	После реконструкции	
		Та же глубина превращения	Тот же выход кокса
Скорость подачи сырья	Базовая	Базовая	Базовая
Плотность сырья	0,916	0,918	0,918
Характеризующий фактор $K$ по UOP	11,68	11,7	11,69
Температура сырья, °F (°C)	380 (193)	430 (220)	420 (215)
Температура в реакторе, °F (°C)	975 (523)	950 (510)	990 (532)
Выход, %об.:			
$C_2$	2,32	1,82	2,63
$C_3 + C_4$	27,2	24,6	29,7
Бензин	57,2	60,7	59,6
ЛГ	17,1	17,4	15,1
ТГ	8,9	8,4	6,9
Кокс, %масс.	Базовый	Базовый $\times 0,91$	Базовый
Глубина превращения, %об.	74,0	74,2	78,0

## Регенератор

Особенностью современной установки FCC UOP является высокоэффективный регенератор, получивший название *регенератор с камерой сжигания*. Он был разработан для обеспечения более однородного распределения кокса и воздуха и улучшения полноты выгорания кокса. Зона выжига кокса в регенераторе представляет собой быстро оживаемый воздухом слой катализатора небольшого объема. Над этой зоной находится более скоростная теплообменная зона, выполненная в виде райзера для подъема регенерированного катализатора. Регенератор хорошо удерживает катализатор, сводя к минимуму его унос, а дымовой газ и регенерированный катализатор имеют однородную температуру. Эффективность и надежность регенерации улучшены, загрузка катализатора на установку существенно уменьшена. Экономический эффект от уменьшения загрузки катализатора складывается не только из меньшей стоимости начальной заправки, но также из меньшей стоимости ежедневной добавки свежего катализатора.

Конструкция с камерой сжигания впервые была предложена в 1970-х гг. До этого регенераторы таких установок обычно работали в режиме частичного сжигания. На катализаторе после регенерации оставалась некоторая часть кокса — как правило, несколько десятых долей массового процента. Дымовой газ, образующийся при сжигании кокса в регенераторе, часто содержал примерно равные доли CO и CO<sub>2</sub>. По мере того как эко-



логические факторы становились всё более значимыми, росла потребность в котлах дожига СО дымовых газов, необходимых для снижения выбросов СО до допустимого уровня. Если регенератор реконструировать так, чтобы достичь более полного сжигания СО, капитальных затрат на котел для дожига СО не потребуется.

Дополнительная теплота, выделяющаяся при полном сжигании СО до СО<sub>2</sub>, также может внести существенные изменения в тепловой баланс установки. Увеличение теплоты сгорания означает, что для покрытия оставшихся неизменными тепловых потребностей реактора требуется сжигать меньше кокса. Так как при сжигании дополнительного количества СО повышается и температура в реакторе, снижается количество катализатора, возвращаемого из регенератора в реактор.

Важным следствием увеличения температуры в регенераторе, а также количества кислорода, необходимого для достижения полного сгорания, является уменьшение количества остаточного кокса на регенерированном катализаторе. Чем меньше остается кокса, тем выше активность катализатора. С технологической точки зрения полное сгорание имеет следствием снижение необходимой скорости циркуляции катализатора, а регенерированный катализатор имеет повышенную активность. Так как для уравнивания теплового баланса требуется сжигать меньше кокса, уменьшение выхода последнего ведет к соответствующему увеличению выхода продуктов.

Небольшие количества катализаторных добавок, содержащих благородные металлы, чрезвычайно эффективно способствуют полному сжиганию СО. Эти так называемые *промотированные катализаторы* широко применялись на существующих установках, а также в качестве альтернативы полной реконструкции до регенератора с камерой сжигания. Новые установки, в которых предусмотрены камеры сжигания, могут работать в режиме полного сгорания СО без применения дорогостоящих промотированных катализаторов.

Регенераторы с камерой сжигания хорошо показали себя за годы эксплуатации на многих производствах. Они доказали свою чрезвычайную эффективность как устройств для сжигания кокса, производящих дымовой газ с низким уровнем содержания СО. Дожиг практически исключен как на очень малых, так и на крупных установках, а количество остаточного углерода на регенерированном катализаторе весьма незначительно.

Необходимость более жесткого контроля выбросов установок, и в особенности регенератора, привела к появлению системы обработки дымового газа, выходящего из регенератора. Кроме обычного оборудования для использования теплоты дымового газа, в ней применяются электростатические фильтры и скрубберы для улавливания твердых частиц; разработано также новое поколение сепараторов третьей ступени, позволяющих достигать низких уровней выбросов частиц. Мокрая очистка и другие способы обработки дымового газа снижают содержание в нём оксидов серы и азота; оборудовать установки FCC такими системами вынуждает ужесточение экологических норм.

### Гибкость структуры выхода продуктов

Одна из сильных сторон процесса — его способность переходить на другую структуру выхода продуктов путем изменения основных эксплуатационных параметров. Хотя большинство установок каталитического крекинга предназначены для производства бензина, конструкция установок FCC UOP позволяет им работать в любом из трех следующих основных режимов:

**Режим максимального выхода бензина.** Это наиболее распространенный режим работы установок FCC, который нацелен на максимальное производство бензина. Его можно

определить как режим работы с высоким выходом бензина с заданным октановым числом.

Режим требует тщательного контроля температуры реакции, которая должна быть достаточно высокой, чтобы преобразовать значительную часть сырья, но не настолько, чтобы разлагать получаемый бензин. Компромисс достигается применением активного и избирательного катализатора и проведением реакции при температуре, достаточной для достижения требуемого октанового числа. Скорость циркуляции катализатора снижается, а длительность реакции ограничивается кратковременным воздействием. Так как интенсивность реакции тщательно контролируется, необходимость возврата в реактор непревращенных компонентов обычно не возникает.

**Режим максимального выхода дистиллятов.** Если температура реакции строго ограничена, то установку *FCC* можно использовать для производства дистиллятов. Изменением рабочих условий можно сдвинуть обычно ориентированную на бензин структуру выхода в сторону примерно равного соотношения бензина и газойля. Снижением КК бензина и соответствующим расширением интервала кипения ЛГ можно получить за счет бензина дополнительное количество дистиллятов. Ограничением здесь является снижение температуры вспышки газойля до величины, заданной в технических условиях на продукт.

**Режим высокой интенсивности (режим СНГ).** Если вывести интенсивность реакции за пределы режима максимального выхода бензина, получится режим повышенного выхода легких олефинов и повышенного октанового числа бензина. Такой случай часто называется режимом СНГ (из-за увеличения выхода углеводородов  $C_3$  и  $C_4$ , которые можно использовать как СНГ). При наличии изобутана для алкилирования легкими олефинами или в случае их этерификации или олигомеризации можно получить высокий общий выход бензина с высоким октановым числом.

В табл. 3.3.5 показана типичная структура выхода для этих трех режимов работы. Сырьем во всех случаях являлся вакуумный газойль ближневосточной нефти. Показанная структура выхода типична для данного типа сырья. Как правило, структура выхода продуктов процесса зависит от свойств сырья: например, сырьё с меньшим значением коэффициента  $K$  по *UOP* и меньшим содержанием водорода расщепляется труднее, давая менее благоприятную структуру выхода.

Данные табл. 3.3.5 выявляют определенные тенденции. При увеличении интенсивности реакций выход кокса и легких фракций растет, октановое число бензина повышается и, как правило, жидкие продукты становятся беднее водородом. Кроме того, при высокой интенсивности реакций значительное количество бензина расщепляется до углеводородов  $C_3$ – $C_4$ .

**Режим *PetroFCC*.** Это специальное применение процесса *FCC*, в котором интенсивность реакций выше, чем даже в режиме высокой интенсивности (режиме СНГ). Целью всех трех предыдущих режимов является производство моторных топлив, — и это несмотря на то, что требуемый продукт во всех трех случаях различен. В режиме *PetroFCC* целью является получение структуры выхода продуктов нефтехимической направленности [5]. Применяя сочетание особых условий переработки и катализатора, специального оборудования и селективных добавок в высокой концентрации, можно достичь еще большей интенсивности. В результате получается чрезвычайно высокий выход легких олефинов, в частности пропилена. В то же время бензин, выход которого значительно уменьшается, становится настолько ароматичным и концентрированным, что из него можно извлечь ценные для нефтехимии монокольчатые ароматические углеводороды.

Таблица 3.3.5. Структура выхода и свойства продуктов для типичных режимов работы

	Получение средних дистиллятов		Получение бензина	Получение легких олефинов
	максимальное снижение НК ЛГ			
Выход продуктов				
H <sub>2</sub> S, %масс	0,7	0,7	1,0	1,0
C <sub>2</sub> -, %масс.	2,6	2,6	3,2	4,7
C <sub>3</sub> -, %об. (по жидк.)	6,9	6,9	10,7	16,1
C <sub>4</sub> -, %об. (по жидк.)	9,8	9,8	15,4	20,5
C <sub>5</sub> + бензин, %об. (по жидк.)	43,4	33,3	60,0	55,2
ЛГ, %об. (по жидк.)	37,5	47,6	13,9	10,1
СО, %об. (по жидк.)	7,6	7,6	9,2	7,0
Кокс, %масс.	4,9	4,9	5,0	6,4
Свойства продуктов				
СНГ, объемное соотношение:				
олефины/насыщенные у/в C <sub>3</sub>	3,4	3,4	3,2	3,6
олефины/насыщенные у/в C <sub>4</sub>	1,6	1,6	1,8	2,1
Бензин:				
температура отгона 90% по ASTM D-1160, °F (°C)	380 (193)	270 (132)	380 (193)	380 (193)
ОЧи	90,5	91,3	93,2	94,8
ОЧм	78,8	79,3	80,4	82,1
ЛГ:				
температура отгона 90% по ASTM D-1160, °F (°C)	670 (354)	670 (354)	600 (316)	600 (316)
температура вспышки, °F (°C)	207 (97)	131 (55)	207 (97)	207 (97)
вязкость при 122 °F (50 °C), сСт	3,7	2,4	3,1	3,2
содержание серы, %масс.	2,9	2,4	3,4	3,7
цетановый индекс	34,3	31,8	24,3	20,6
ТГ:				
вязкость при 100 °C (210 °F), сСт	10,9	10,9	9,0	10,1
содержание серы, %масс.	5,1	5,1	6,0	6,8

Примечание. ASTM — American Society for Testing and Materials (Американское общество по испытаниям и материалам).

Источник: перепечатано из D.A. Lomas, C.A. Cabrera, D.M. Cepa, C.L. Hemler, and L. L. Upson "Controlled Catalytic Cracking" UOP 1990 Technology Conference.

На рис. 3.3.9 показано сравнение структур выхода продуктов для обычного режима максимального выхода бензина и для режима *PetroFCC* при переработке одного и того же сырья. Выход C<sub>4</sub> и более легких продуктов в режиме *PetroFCC* примерно в 2,5 раза выше, чем в режиме максимального выхода бензина.

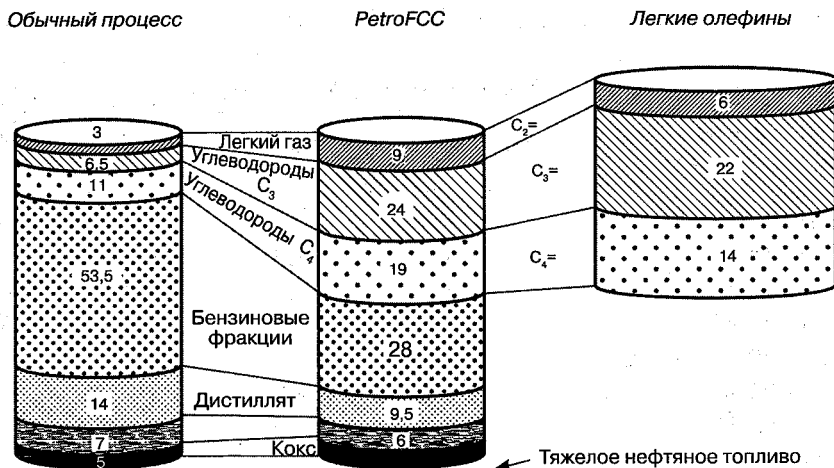


Рис. 3.3.9. Типичный выход продуктов в режиме *PetroFCC*, %масс. (сырьё — вакуумный газойль)

## СЫРЬЁ

Первые установки *FCC* предназначались для переработки главным образом чистых вакуумных газойлей. Такое сырьё хорошо подходит для крекирования. Сегодня многие НПЗ сталкиваются с необходимостью переработки менее подходящего сырья. Кроме того, для сохранения конкурентоспособности они вынуждены перерабатывать больший объем неперегоняемой части сырья. Поэтому источником большей части сырья являются кубовые остатки. Это может быть крекированное сырьё в интервале кипения вакуумных газойлей или ранее не перерабатывавшийся неперегоняемый остаток. В сырьё для процесса *FCC* обычно подмешивают газойли коксования и легкого крекинга. Следующий источник тяжелого сырья для *FCC* — остаток малых вакуумных перегонных колонн, подмешиваемый в сырьё в таких пропорциях, чтобы не превысить возможности по сжиганию кокса. На некоторых НПЗ предпочитают предварительно подвергать вакуумный остаток экстракции растворителями, чтобы тяжелый неперегоняемый компонент сырья содержал значительно меньше металлов и асфальтенов, чем сам вакуумный остаток. Другие, доходя до крайности, подают на установку атмосферные остатки в необработанном виде.

В этом разделе кратко рассматриваются две важные для *FCC* операции: гидроочистка сырья в целях улучшения выхода и снижения уровня выбросов и крекинг экстрагированных растворителями газойлей и остатков.

## Гидроочистка сырья для установок *FCC*

Так как в состав сырья для *FCC* может входить значительное количество серосодержащих веществ, продукты, в том числе и дымовой газ, обычно бывают обогащены соединениями серы. Такая ситуация приводит к необходимости специальных систем обработки дымового газа и скрубберов вне границ установки или модификации катализатора и гидроочистки сырья в качестве внутренних технологических методов снижения содержания серы. Из этих методов только гидроочистка может внести существенное улуч-

шение в процесс переработки, так как обогащение водородом способно кардинально улучшить крекируемость сырья. Это улучшение может быть еще более убедительным, если исходное сырьё низкого качества или загрязнено примесями. В табл. 3.3.6 показаны результаты гидроочистки низкокачественного сырья при двух различных уровнях гидрирования. По мере дальнейшего ухудшения качества сырья и ужесточения нормативов на содержание серы в выбросах на гидроочистку сырья будет обращаться всё больше внимания.

Таблица 3.3.6. Результаты гидроочистки сырья для установок FCC

	Необработанное сырьё	Уровень гидроочистки	
		средний	высокий
Плотность, °API (относительная плотность)	18,4 (0,944)	22,3 (0,920)	26,3 (0,897)
Характеризующий фактор <i>K</i> по UOP	11,28	11,48	11,67
Температура отгона по ASTM D-1160, °F (°C):			
5%	527 (275)	510 (266)	481 (249)
50%	770 (410)	750 (399)	707 (375)
95%	928 (498)	926 (497)	873 (467)
Содержание серы, %масс.	1,30	0,21	0,04
Содержание азота, %масс.	0,43	0,32	0,05
Содержание водорода, %масс.	11,42	12,07	12,74
Показатели крекинга при одинаковых условиях:			
глубина превращения, %об. (по жидк.)	59,0	66,1	82,5
выход бензина, %об. (по жидк.)	41,1	46,0	55,6
выход кокса, %масс.	8,8	6,1	5,6

### Крекинг высококипящего сырья

С учетом того, что НПЗ стремятся расширить номенклатуру сырья, перерабатываемого на установках крекинга, наиболее распространенными источниками тяжелого сырья являются:

- фракции вакуумной перегонки, получаемые при более глубоком вакууме;
- деасфальтизат гудрона;
- атмосферные остатки.

Независимо от источника высококипящих компонентов, при их переработке на установке FCC обычно встречается ряд проблем, сложность которых может существенно меняться:

- *Повышенный выход кокса.* Уровень коксуетости тяжелого сырья по Конрадсону обычно бывает высоким. Так как кокс по Конрадсону, наряду с обычным коксом реакций крекинга, осаждается на катализаторе, общий выход кокса значительно выше. Для сжигания кокса требуется повышенное количество воздуха. Это обстоятельство часто ограничивает пропускную способность существующих установок.
- *Необходимость контроля за содержанием металлов.* Металлы из тяжелого сырья почти полностью осаждаются на катализаторе. Присутствие металлов имеет два важных последствия. Во-первых, они ускоряют некоторые катализируемые ими реакции дегидрирования, тем самым увеличивая выход легких газов (водорода) и кокса. Второе, более вредное воздействие заключается в снижении активности катализатора, вызы-

ваемом отчасти ограничением доступа к активным центрам на поверхности частиц катализатора. С последним явлением обычно борются путем добавления свежего катализатора и частичным отбором отработанного.

- *Содержание серы и азота.* При переходе на переработку высококипящего сырья уровень содержания серы и азота в продуктах, отходах и дымовом газе, как правило, возрастает, так как такое сырьё содержит больше серы и азота, чем вакуумные газойли. В случае азота проблема заключается не только в его повышенном содержании в продуктах. Часть азота в сырье из-за щелочного характера действует как временный яд катализатора, снижая его активность.
- *Нарушение теплового баланса.* Самым прямым и неприятным аспектом переработки высококипящего сырья является, пожалуй, нарушение теплового баланса. Первая реакция на увеличение отложений кокса — повышение температуры в регенераторе. Для компенсации этого явления можно изменить эксплуатационные параметры, но в конечном счете будет достигнута точка, когда температура в регенераторе окажется слишком высокой для надлежащей работы катализатора. Начиная с этого момента придется отводить избыточное тепло из регенератора — например, дооборудовав его холодильником катализатора.

Многие установки FCC, лицензированные UOP, перерабатывают сырьё, значительную часть которого представляют высококипящие компоненты. Что интересно, продукты, получаемые из такого сырья, мало отличаются по качеству от продуктов переработки газойлей. Как правило, октановое число бензина при этом остается удовлетворительным, качество газойлей — тоже, а тяжелый остаток имеет малую вязкость и низкое содержание металлов и поддается перегонке.

Наиболее широко распространенные высококипящие компоненты сырья — это нижний продукт вакуумной колонны после экстракции парафинистыми растворителями и атмосферный остаток.

Доля атмосферного остатка в сырье может изменяться в широких пределах — от относительно небольшой до случаев, когда сырьё целиком представлено остатком. В целях совершенствования методики переработки высококипящего сырья несколько установок были реконструированы для перехода с газойлей на такое сырьё. На некоторых из них продолжали поэтапно увеличивать долю остатка в сырье; по мере накопления опыта вносились изменения в рабочие условия и методику переработки.

Как и ожидалось, свойства высококипящего сырья, перерабатываемого в настоящее время на этих установках, изначально предназначенных для переработки газойлей, варьируются в широких пределах. В табл. 3.3.7 приведены некоторые из свойств для четырех различных типов сырья, начиная от чистых, светлых остатков до более загрязненных примесями, имеющих показатель коксуемости по Конрадсону 4 %масс.

Заинтересованность в переработке атмосферных остатков проявила себя и в конструкциях новых установок. В табл. 3.3.8 показаны свойства некоторых основных типов остаточного сырья для спроектированных UOP за последнее время установок с двухступенчатыми регенераторами и охлаждением катализатора в плотной фазе. Повышенная коксуемость и содержание металлов вынуждает увеличивать размеры регенераторов и скорость добавления свежего катализатора, но свой вклад вносит и совершенствование катализаторов. Одна из установок эксплуатировалась при содержании более 15 г/т никеля на поверхности катализатора. Хотя такие значения и высоки, характеристики перерабатываемого сырья по-прежнему обуславливаются эксплуатационными и экономическими ограничениями.

Таблица 3.3.7. Типичные свойства сырья, представленного атмосферными остатками

	А	Б	В	Г
Плотность, °API (относительная плотность)	28,2 (0,886)	24,5 (0,907)	26,4 (0,896)	22,4 (0,919)
Характеризующий фактор <i>K</i> по UOP	12,1	11,75	12,1	11,95
Содержание серы, %масс.	0,98	1,58	0,35	0,77
Коксуемость по Конрадсону, %масс.	1,01	1,25	2,47	3,95
Содержание металлов, г/т:				
Ni	0,2	1,6	0,7	2,8
V	0,8	2,3	0,5	3,5
Содержание компонентов > 1050 °F (> 565 °C), %об. (по жидк.)	10	8	13	23

Таблица 3.3.8. Свойства сырья для новых установок, представленного атмосферными остатками

	А	Б	В	Г
Плотность, °API (относительная плотность)	22,4 (0,9194)	19,2 (0,9390)	18,8 (0,9415)	21,2 (0,9267)
Характеризующий фактор <i>K</i> по UOP	12,3	11,83	12,0	11,94
Содержание серы, %масс.	0,1	0,5	0,74	0,45
Содержание азота, г/т	2300	1600	1900	1050
Коксуемость по Конрадсону, %масс.	5,6	6,0	8,0	4,2
Содержание металлов, г/т:				
Ni	21	10	6,8	3,1
V	1	10	3,0	4,6

## КАПИТАЛЬНЫЕ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ЗАТРАТЫ

В этом разделе представлены типичные суммы затрат на сооружение и эксплуатацию установок FCC. Эти величины приводятся здесь лишь как ориентировочные; в конкретных случаях требуется индивидуальный расчет.

**Капитальные затраты.** В табл. 3.3.9 показаны капитальные затраты на различные секции новой установки, перерабатывающей 60 000 барр./сут сырья при выходе кокса 5 %масс. Как правило, затраты при других значениях пропускной способности изменяются пропорционально отношению пропускных способностей в степени 0,6.

**Энергоносители.** В табл. 3.3.10 приведены данные о потреблении энергоносителей и катализатора, которые могут дать представление о затратах на эксплуатацию типичной установки FCC. Баланс энергоносителей рассчитан в предположении, что главная воздушовука имеет электрический привод, а газовый компрессор — паровой. На крупных установках часто применяется турбины для утилизации энергии сжатого дымового газа. Они оказывают заметное влияние на баланс энергоносителей, так как типичная турбина с приводом от дымового газа способна давать более чем достаточное количество энергии для привода главной воздушовуки.

Таблица 3.3.9. Капитальные затраты\*

Секция установки	Сметная стоимость сооружения*, млн долл.
Секция реактора	22,7
Секция регенератора	50,0
Главная фракционирующая колонна	27,8
Секция концентрирования газа	35,8
Итого:	136,3

\* С точностью до 40%. Расчет исходит из того, что установка сооружалась в 2001 г. на побережье Мексиканского залива в США.

Таблица 3.3.10. Типичный расход энергоносителей и катализатора

Показатель	Значение
Электроэнергия, (кВт·ч)/барр. свежего сырья	—8,8
Пар, фунт/барр. свежего сырья (кг/барр.):	
высокого давления (600 фунт/дюйм <sup>2</sup> изб. — 42 кгс/см <sup>2</sup> )	34,4 (15,6)
промежуточного давления (150 фунт/дюйм <sup>2</sup> изб. — 10,5 кгс/см <sup>2</sup> )	—45,1 (20,5)
Низкого давления (50 фунт/дюйм <sup>2</sup> изб. — 3,5 кгс/см <sup>2</sup> )	8,0 (3,6)
Обработанная вода, фунт/барр. свежего сырья (кг/барр.)	—73,5 (33,4)
Охлаждающая вода, галл./барр. свежего сырья (л/барр.)	—270 (1022)
Катализатор, фунт/барр. свежего сырья (кг/барр.)	—0,16 (0,07)

Примечание: отрицательные значения соответствуют потреблению, положительные — производству.

## РЫНОЧНАЯ СИТУАЦИЯ<sup>1</sup>

Процесс FCC — один из наиболее широко применяемых процессов переработки нефти. С начала промышленной эксплуатации процесса во всём мире сооружено свыше 500 установок FCC; более 400 из них продолжают работать. В табл. 3.3.11 показано распределение пропускной способности установок по регионам мира.

Таблица 3.3.11. Пропускная способность установок по всему миру

	Объем переработки сырой нефти, млн барр./сут.	Пропускная способность установок FCC, млн барр./сут.
Северная Америка	20,0	6,5
Азия	20,2	2,7
Западная Европа	14,5	2,1
Восточная Европа	10,7	0,8
Южная Америка	6,5	1,2
Ближний Восток	6,1	0,3
Африка	3,2	0,2
Всего	81,2	13,8

Источник: *Oil and Gas Journal*, Dec. 24, 2001.

<sup>1</sup> По состоянию на 2001 г. — Примеч. перев.



Там, где есть высокий спрос на бензин, как, например, в Северной Америке, на установках FCC может перерабатываться до одной трети всего объема сырой нефти. Это соотношение может стать еще выше, если в номенклатуру сырья для этих установок войдет часть вакуумных остатков.

Очевидно, процесс FCC станет предпочтительным способом переработки в случаях, когда желательным продуктом является бензин, а не средние дистилляты. Так как установка FCC занимает центральное место в технологической схеме НПЗ, вполне естественно ожидать, что процесс FCC станет доминантой в производстве экологически чистых топлив будущего. Поэтому снижению содержания серы и контролю состава бензина уделяется всё больше внимания.

Будущие применения, когда основной задачей станет производство не моторных топлив, а отдельных соединений и нефтехимических продуктов, также могут поставить данный процесс в привилегированное положение. В настоящее время он продолжает играть главенствующую роль и имеет благоприятные перспективы.

## ЛИТЕРАТУРА

1. M. W. Schnaith, A. T. Gilbert, D. A. Lomas, and D. N. Myers, "Advances in FCC Reactor Technology," Paper AM-95-36, NPRA Annual Meeting, San Francisco, Mar. 19–21, 1995.
2. C. L. Hemler and A. G. Shaffer, Jr., "The Keys to RCC Unit Success," AIChE Spring National Meeting, Houston, Tex., Apr. 7–11, 1991.
3. D. A. Kauff, and B. W. Hedrick, "FCC Process Technology for the 1990's," Paper AM-92-06, NPRA Annual Meeting, New Orleans, La., Mar. 22–24, 1992.
4. P. B. Venuto and E. T. Habib, "Catalyst-Feedstock-Engineering Interactions in Fluid Catalytic Cracking," *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, **18**(11), 1–150 (1978).
5. J. M. Houdek, C. L. Hemler, R. M. Pittman, and L. L. Upson, "Developing a Process for the New Century," *Petroleum Technology Quarterly*, Spring 2001.

## Глава 3.4

# ПРОЦЕСС КОМПАНИИ *STONE & WEBSTER* И ФРАНЦУЗСКОГО ИНСТИТУТА НЕФТИ ДЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА ОСТАТКОВ В ПСЕВДООЖИЖЕННОМ СЛОЕ

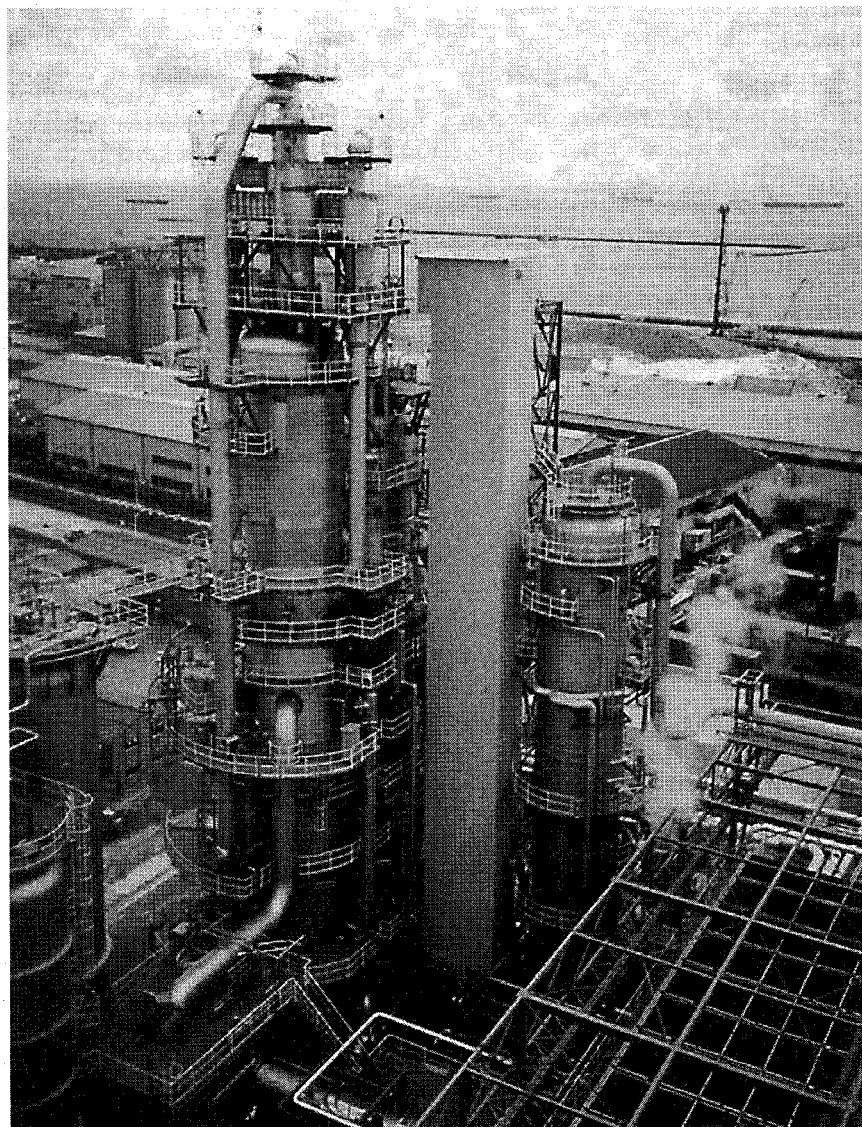
Уоррен С. Лещ  
*FCC Program Manager*  
*Stone & Webster Inc.*  
*Houston, Texas*

## ПРЕДЫСТОРИЯ

Компания *Stone & Webster (S&W)* совместно с Французским институтом нефти (*IFP*) является лицензиаром процесса каталитического крекинга остатков в псевдоожиженном слое (*R2R*). Первоначально процесс *R2R* (реактор и два регенератора) был разработан в начале 1980-х гг. компанией *Total Petroleum Inc.* на ее НПЗ в Арканзас-Сити, штат Канзас, и в Ардморе, штат Оклахома. Так как разработка процесса потребовала крупных капиталовложений со стороны эксплуатирующей компании, для обеспечения плавной работы и длительной бесперебойной эксплуатации в проект были заложены высокая работоспособность и механическая стойкость. Для переработки тяжелого, вязкого остаточного сырья, предположительно содержащего значительные концентрации металлов и дающего сравнительно высокий выход кокса, в проект заложили усовершенствованную систему подачи сырья, уникальный принцип регенерации и систему транспортировки катализатора, обеспечивающую весьма устойчивую его циркуляцию. Последние технологические продвижения касались вопросов конечного оборудования райзера, охлаждения паров реагентов, контроля температуры смеси и отпарки катализатора.

На начало XXI в. *S&W* и *IFP* лицензировали 26 установок (реконструированных и новых) каталитического крекинга остатков в псевдоожиженном слое *RFCC* с полным технологическим циклом; это больше, чем все остальные лицензиары *RFCC* вместе взятые. Производительность 19 установок, лицензированных *S&W* и *IFP* в Азиатско-Тихоокеанском регионе, превосходит конкурентов более чем вдвое. С 1980 по 2001 г. работало 20 установок *RFCC* с суммарной длительностью промышленной эксплуатации, превышающей 190 лет. На рис. 3.4.1 показана установка *R2R*, расположенная в Японии. В табл. 3.4.1 приведен полный перечень установок *R2R* (с полным технологическим циклом), лицензированных *S&W* и *IFP*.

Хотя эта технология была рассчитана на переработку остаточного сырья, она хорошо показала себя и в переработке более легких газойлей. Компании *S&W* и *IFP* обладают богатым опытом реконструкции установок *FCC*, перерабатывающих газойли, путем обновления системы подачи сырья, распределителя воздуха для сжигания кокса, конечного оборудования райзера и т. д. В настоящее время свыше 60 установок *FCC* применяют технологию подачи сырья *S&W* и *IFP*, перерабатывая более 2,4 млн барр. сырья в сутки. Давая ощутимую выгоду, системы подачи сырья *S&W* и *IFP* на настоящий момент фактически находятся вне конкуренции.



**Рис. 3.4.1.** Установка *RFCC S&W* и *IFP* (Япония). На фотографии показаны регенераторы первой и второй ступени и главная фракционирующая колонна. Обратите внимание на наружные циклоны на регенераторе первой ступени

Таблица 3.4.1. Установки S&amp;W и IFP с полным технологическим циклом

НПЗ	Местоположение	Пропускная способность, тыс. барр./сут.	Год пуска
<i>A</i>	Канзас	20	1981
<i>B</i>	Оклахома	25/40*	1982
<i>C</i>	Канада	19	1985
<i>D</i>	Япония	40	1987
<i>E</i>	Австралия	25	1987
<i>F</i>	Канада	25	1987
<i>G</i>	Китай	23	1987
<i>H</i>	Китай	21	1989
<i>I</i>	Китай	28	1990
<i>J</i>	Китай	21	1990
<i>K</i>	Китай	21	1991
<i>L</i>	Япония	30	1992
<i>M</i>	Япония	31,6	1994
<i>N</i>	Уругвай	9	1994
<i>O</i>	Сингапур	24	1995
<i>P</i>	Корея	50	1995
<i>Q</i>	Корея	30	1995
<i>R</i>	Таиланд	37	1996
<i>S</i>	Индия	15	1997
<i>T</i>	Канада	65	2000
<i>U</i>	Индия	15	2001
<i>V</i>	Индия	26	2002
<i>W</i>	Индия	60	2003
<i>X</i>	Индия	65	2003
<i>Y</i>	Европа	30	2004
<i>Z</i>	Вьетнам	65	2004

\* Проектная пропускная способность 40 000 барр./сут. В настоящее время перерабатывает 25 000 барр./сут. сырья.

## ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА

### Конвертер *R2R*

Предлагаются две конструкции новых установок *R2R*. Первая и самая распространенная (рис. 3.4.2) представляет собой вариант с вертикальной компоновкой регенераторов, что экономит занимаемую ими площадь. Вторая конструкция с параллельным расположением регенераторов, рассматриваемая ниже (см. раздел «Реконструкция установки *FCC* до *R2R*»), более типична для реконструированных установок или тех, что перерабатывают более 100 000 барр. сырья в сутки.

Технологическая схема показанного процесса представляет вариант с вертикальной компоновкой регенераторов. В состав установки *R2R* входят реактор-райзер, секция отпарки катализатора, регенераторы первой и второй ступени, приемник регенерирован-

ного катализатора и линии транспортировки катализатора. Технологическая схема для варианта с параллельным расположением регенераторов идентична, за исключением схемы транспортировки катализатора между регенераторами первой и второй ступени.

Свежее сырьё распыляется диспергирующим паром и через форсунки впрыскивается в райзер на слой катализатора в плотной фазе. Мелкие капли сырья контактируют с регенерированным катализатором и мгновенно испаряются. Молекулы сырья равномерно смешиваются с частицами катализатора и расщепляются на легкие, более ценные продукты.

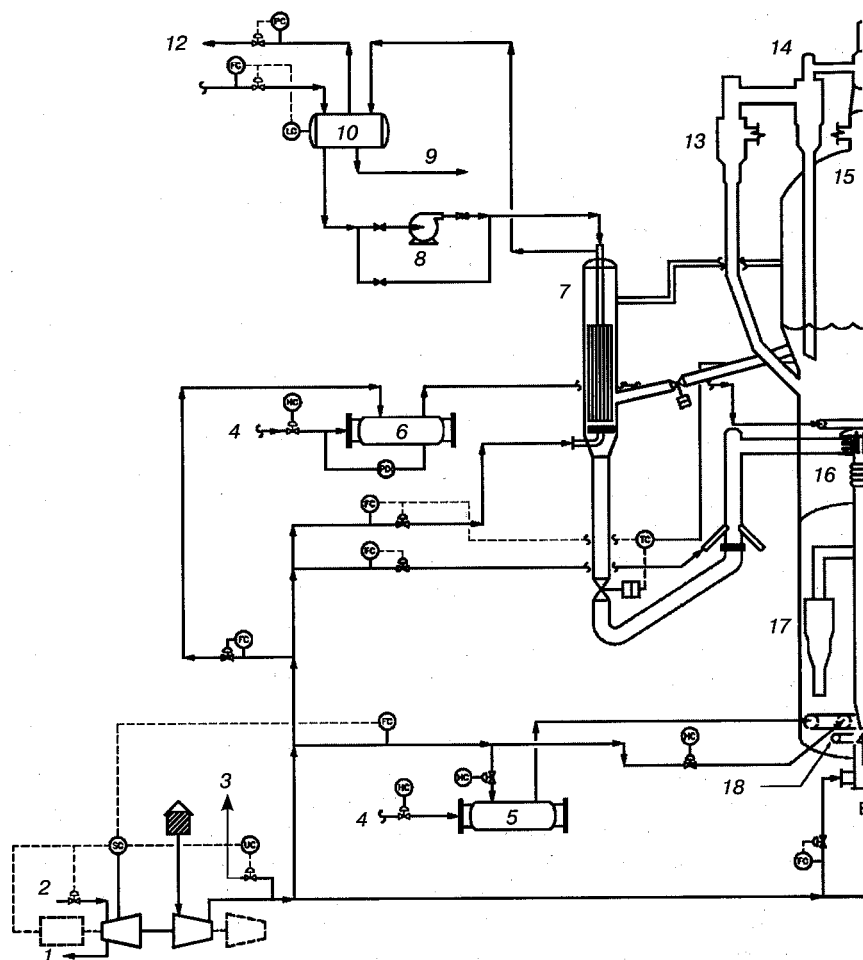
Через форсунки контроля температуры смеси впрыскивается рециркулят, быстро охлаждающий катализатор и пары сырья. Это позволяет контролировать температуру критически важной зоны смешения сырья и катализатора независимо от температуры на выходе из райзера, а также обеспечивает некоторое охлаждение регенератора. Температура на выходе из райзера регулируется затвором регенерированного катализатора.

Смесь катализатора, пара и углеводородных продуктов поднимается вверх по райзеру и проходит через его концевое оборудование. Как *S&W*, так и *IFP* располагают рядом патентованных устройств, входящих в состав этого оборудования. В их число входят циклоны грубой очистки с удлиненными отводными трубами, линейное отделительное устройство, отпарная секция реактора и циклоны глухого соединения. Эти устройства быстро отделяют катализатор от водяного пара и паров продуктов, которые быстро охлаждаются после первоначального отделения катализатора от паров, что сводит к минимуму реакции термического разложения продуктов. Затем пары продуктов поступают в верхнюю часть реактора-сепаратора в зону вблизи впускных патрубков циклонов реактора, а катализатор через два наклонных стояка опускается в отпарную секцию.

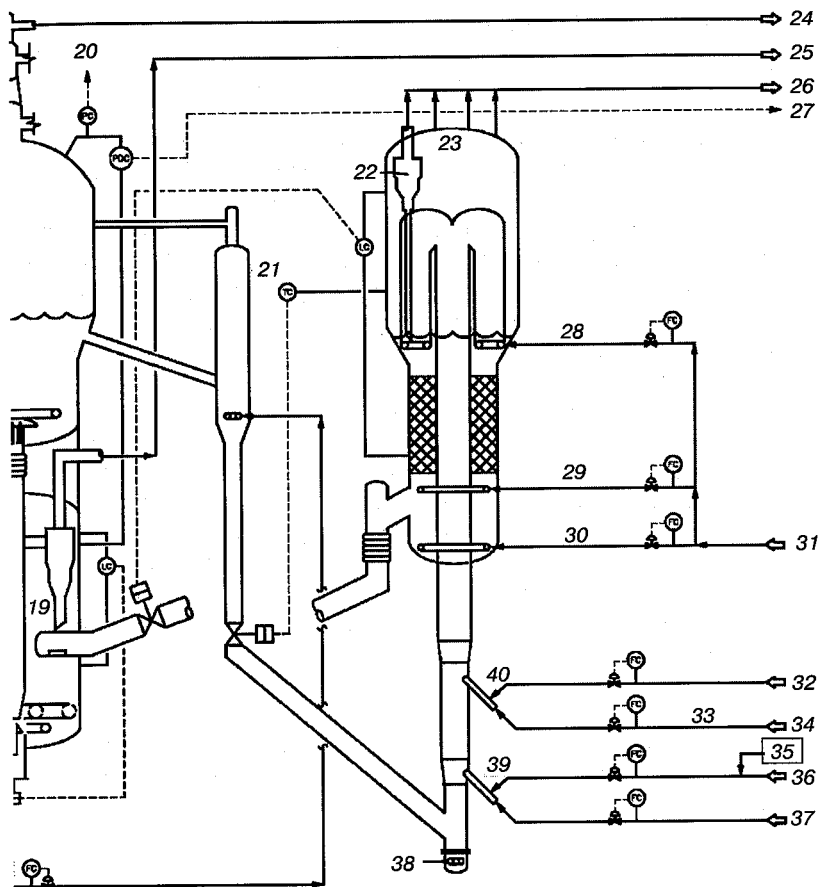
Такая система трубопроводов сводит к минимуму как время пребывания паров в этом реакторе, так и нежелательные вторичные термические реакции в нём. Пары и захваченные ими частицы катализатора проходят через высокопроизводительные одноступенчатые циклоны. Продукты реакции, инертные газы, водяной пар и незначительное количество катализатора поступают в нижнюю часть главной фракционирующей колонны на разделение.

Ниже сечения первичного сепаратора, от которого отходят наклонные стояки, может быть предусмотрено кольцо для подвода пара, аэрирующего катализатор и обеспечивающего равномерный его отток. Отпарная секция может содержать четыре тарелки, образуемые отбойными перегородками, или патентованную насадку. Пар, поступающий через главное кольцо подвода пара, аэрирует слой катализатора, вытесняя из него захваченные и отгоняя адсорбированные углеводороды, прежде чем катализатор поступит в систему регенерации. Он обеспечивает равномерное прохождение последнего по линии транспортировки отработанного катализатора.

Отработанный катализатор выходит из отпарной секции через наклоненную под углом 45° отводную трубу, проходит в вертикальный стояк и затем поступает во вторую наклоненную под углом 45° трубу, продолжающуюся до входа в регенератор первой ступени. В верхней части этой наклонной линии находится затвор подачи отработанного катализатора, регулирующий уровень слоя катализатора в отпарной секции. Аэрация катализатора в вертикальном стояке обеспечивает его надлежащее давление и равномерный поток. Для поддержания стабильной плотности в стояке при различных скоростях циркуляции или типах катализатора можно регулировать скорость подвода аэрирующего пара. Катализатор поступает в регенератор первой ступени через распределитель, который рассыпает его поверх слоя в регенераторе.



**Рис. 3.4.2.** Схема технологического процесса установки RFCC S&W и IFP: 1 — выпуск отработанного пара; 2 — пар; 3 — противопомпное устройство; 4 — топливный газ; 5 — подогреватель воздуха для регенератора первой ступени; 6 — подогреватель воздуха для регенератора второй ступени; 7 — холодильник катализатора; 8 — насос циркуляции питательной воды для котла холодильника катализатора; 9 — отдувка пара; 10 — паровой коллектор холодильника катализатора; 11 — питательная вода для котла; 12 — пар высокого давления; 13 — первичные циклоны регенератора второй ступени; 14 — вторичные циклоны регенератора второй ступени; 15 — регенератор первой ступени; 16 — регенератор первой ступени; 17 — первичные циклоны регенератора первой ступени; 18 — кольцо подачи воздуха для псевдоожижения катализатора;



19 — вторичные циклоны регенератора первой ступени; 20 — затвор дымового газа регенератора второй ступени; 21 — приемник катализатора; 22 — циклоны реактора; 23 — реактор; 24 — дымовой газ регенератора второй ступени; 25 — дымовой газ регенератора первой ступени; 26 — поток из реактора; 27 — к затвору дымового газа регенератора первой ступени; 28 — пар для предварительной отпарки; 29 — пар для отпарки; 30 — пар для аэрации катализатора в нижней части отпарной секции; 31 — пар для отпарной секции; 32 — рециркулят; 33 — продувочный пар; 34 — диспергирующий пар; 35 — пассиватор металлов; 36 — свежее сырьё; 37 — диспергирующий/(аварийный) пар; 38 — пар для аэрации катализатора в основании райзера; 39 — патрубков подвода свежего сырья; 40 — патрубок подвода рециркулята

Катализатор и воздух для сжигания кокса в регенераторе первой ступени движутся противоточно. Воздух поступает в регенератор через кольца, которые равномерно распределяют его по сечению слоя, что обеспечивает надлежащую аэрацию слоя и сгорание кокса. Может применяться также трубная решетка. Частично регенерированный катализатор отводится из нижней части сосуда через конусный затвор с пустотелым штоком, регулирующий уровень слоя в регенераторе первой ступени. Воздух, подаваемый через пустотелый шток затвора, поднимает частично регенерированный катализатор по подъемному стояку и подает его в регенератор второй ступени. Дымовые газы с высоким содержанием окиси углерода выходят из регенератора через высокопроизводительные двухступенчатые циклоны.

Благодаря частичному сжиганию рабочие условия в первой ступени регенерации намеренно сделаны мягкими. Низкая температура способствует поддержанию площади поверхности и активности частиц катализатора на высоком уровне. Процент сгорания кокса можно изменять, смещая сжигание в регенератор второй ступени, что придает установке эксплуатационную гибкость при переработке как остатков, так и газойлей. При переработке остатков в регенераторе первой ступени сжигается около 70% кокса, а при переработке газойлей — около 50%. В регенераторе первой ступени выгорает практически весь водород кокса; это обстоятельство, в сочетании с низкой температурой в регенераторе, сводит к минимуму гидротермическую деактивацию катализатора.

Грибообразная решетка, расположенная в верхней части подъемного стояка ниже кольца подвода воздуха, равномерно распределяет по днищу регенератора второй ступени поступающий в него катализатор. Здесь кокс, оставшийся на поверхности катализатора, полностью сжигается в присутствии избытка кислорода, в результате чего температура в этом аппарате выше, чем в регенераторе первой ступени. Часть воздуха, требуемого для сжигания, подается распределителем, а остальная часть покрывается за счет подъемного воздуха. Так как большая часть водорода выгорает в первой ступени, содержание влаги в газах регенератора второй ступени невелико. Поэтому относительно высокие температуры в нём не вызывают повышенной гидротермической деактивации катализатора.

Регенератор второй ступени имеет минимальное количество внутреннего оборудования. Выходящий из регенератора дымовой газ в целях улавливания катализатора пропускается через внешние двухступенчатые циклоны. Извлеченный катализатор возвращается в регенератор через погружные стояки, а дымовой газ поступает в секцию утилизации энергии.

Если коксуемость сырья по Конрадсону превышает 7,0 %масс., для снижения температуры в регенераторе второй ступени ниже 760 °С необходим холодильник катализатора (на рис. 3.4.2 он показан как дополнительное оборудование), откуда катализатор в плотной фазе возвращается через стояк с воздушным подъемом в регенератор в точке, расположенной прямо под кольцом подвода воздуха для сжигания. Тепло катализатора используется для выработки насыщенного пара высокого давления. Тепловую нагрузку на холодильник можно регулировать в широких пределах, изменяя скорость циркуляции катализатора через него. Тонкая регулировка нагрузки осуществляется изменением скорости подачи оживающего воздуха. Благодаря наличию холодильника температура во второй ступени регенерации не превышает 760 °С, что дает возможность применять в этой ступени внутренние циклоны.

Горячий регенерированный катализатор из регенератора второй ступени направляется в катализатороприемник, где происходит его деаэрация до плотности в стояке,



и только после этого поступает в последний. Такая конструкция обеспечивает плавный и равномерный поток катализатора в стояке. Воздух, подаваемый через распределенные по высоте стояка аэрирующие патрубки, повторно аэрирует катализатор и возмещает объем, теряемый при компримировании газа. Скорость подвода воздуха через патрубки можно регулировать, чтобы поддерживать требуемую плотность в стояке при изменении типа катализатора или скорости его циркуляции. Катализатор проходит через затвор, который контролирует температуру в реакторе путем регулирования скорости подачи регенерированного катализатора в реактор. Затем катализатор через наклоненную под углом  $45^\circ$  тройниковую секцию поступает в основание райзера. Аэрация в тройниковой секции обеспечивает устойчивый и плавный подвод катализатора в зону инъекции сырья. Прямой вертикальный участок ниже форсунок инъекции сырья стабилизирует поток катализатора и выполняет функцию обратного затвора, предотвращающего возможность попадания сырья в регенератор.

### Обработка дымового газа

Всякая установка *RFCC* имеет отличную от других систему дымового газа, зависящую от местных экологических нормативов и целей деятельности НПЗ. На рис. 3.4.3 показан пример базовой системы обработки дымового газа. Линия отвода дымового газа из второго регенератора оснащена затвором и дросселирующей камерой. Затвор дымового газа регенератора первой ступени регулирует перепад давлений между сосудами регенераторов, а затвор дымового газа регенератора второй ступени непосредственно регулирует давление в регенераторе.

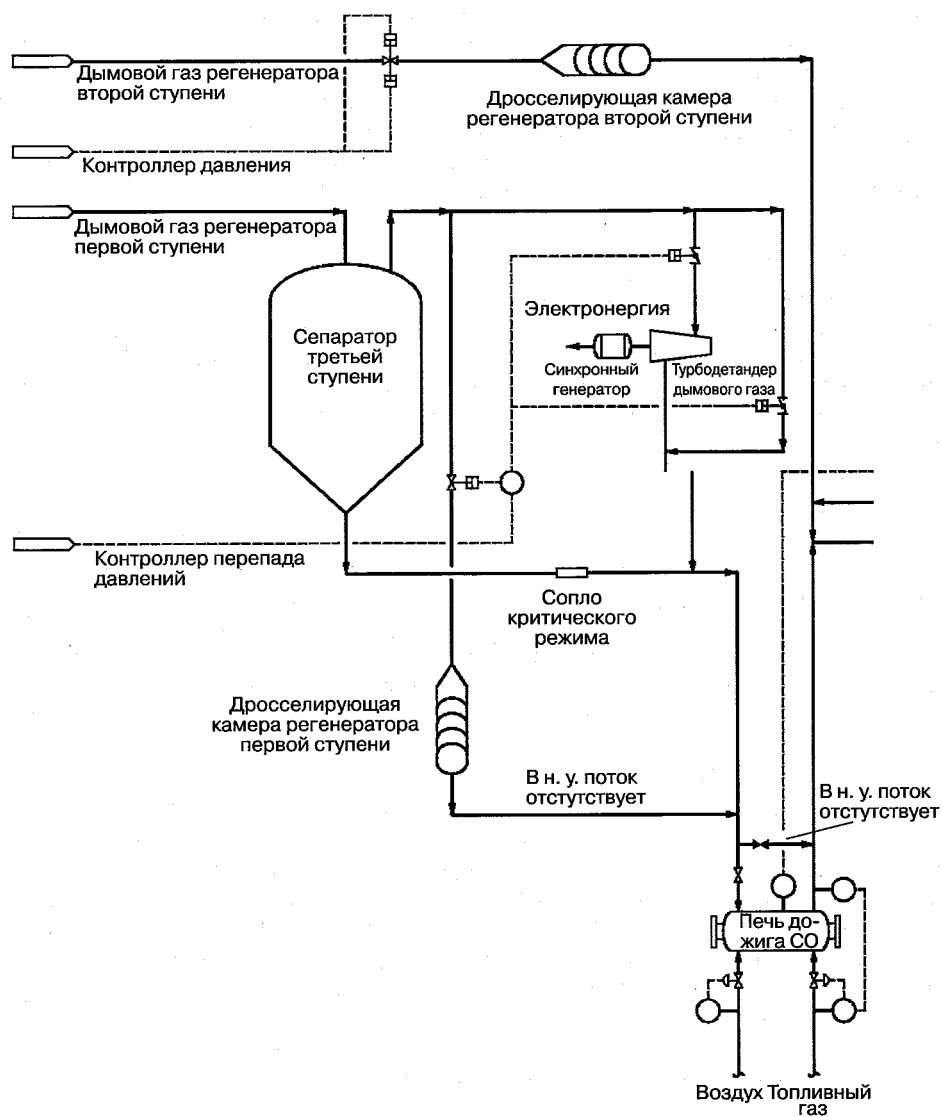
Крупные установки могут оснащаться системами рекуперации энергии и циклонов третьей ступени, установленных на линии дымового газа, выходящего из регенератора первой ступени. Рекуперируемая энергия используется для привода воздуходувки. Для улавливания твердых частиц, в зависимости от местных нормативов на их выброс, могут применяться электростатический фильтр или другие устройства, такие как циклоны третьей ступени или скруббер дымового газа. На рисунке показан вариант со скруббером. Жесткие нормативы на выбросы  $\text{SO}_x$  и  $\text{NO}_x$  могут потребовать применения скруббера дымового газа и каталитической добавки, улавливающей  $\text{SO}_x$ , либо аналогичных средств для улавливания  $\text{SO}_x$  и/или установки избирательного каталитического восстановления для уменьшения выбросов  $\text{NO}_x$ .

Непосредственно после системы рекуперации энергии дымового газа регенератора первой ступени располагается печь дожигания, в которой с использованием топливного газа и воздуха весь  $\text{CO}$  дымового газа окисляется до  $\text{CO}_2$ . При 1%-ном избытке  $\text{O}_2$  температура на выходе из печи составляет  $980^\circ\text{C}$ . Газы, выходящие из печи дожигания, соединяются с дымовыми газами регенератора второй ступени и поступают в охладитель дымового газа. Там за счет тепла, отбираемого у газов, вырабатывается перегретый пар высокого давления. После прохождения через скруббер с водяным орошением дымовые газы окончательно выбрасываются через дымовую трубу в атмосферу.

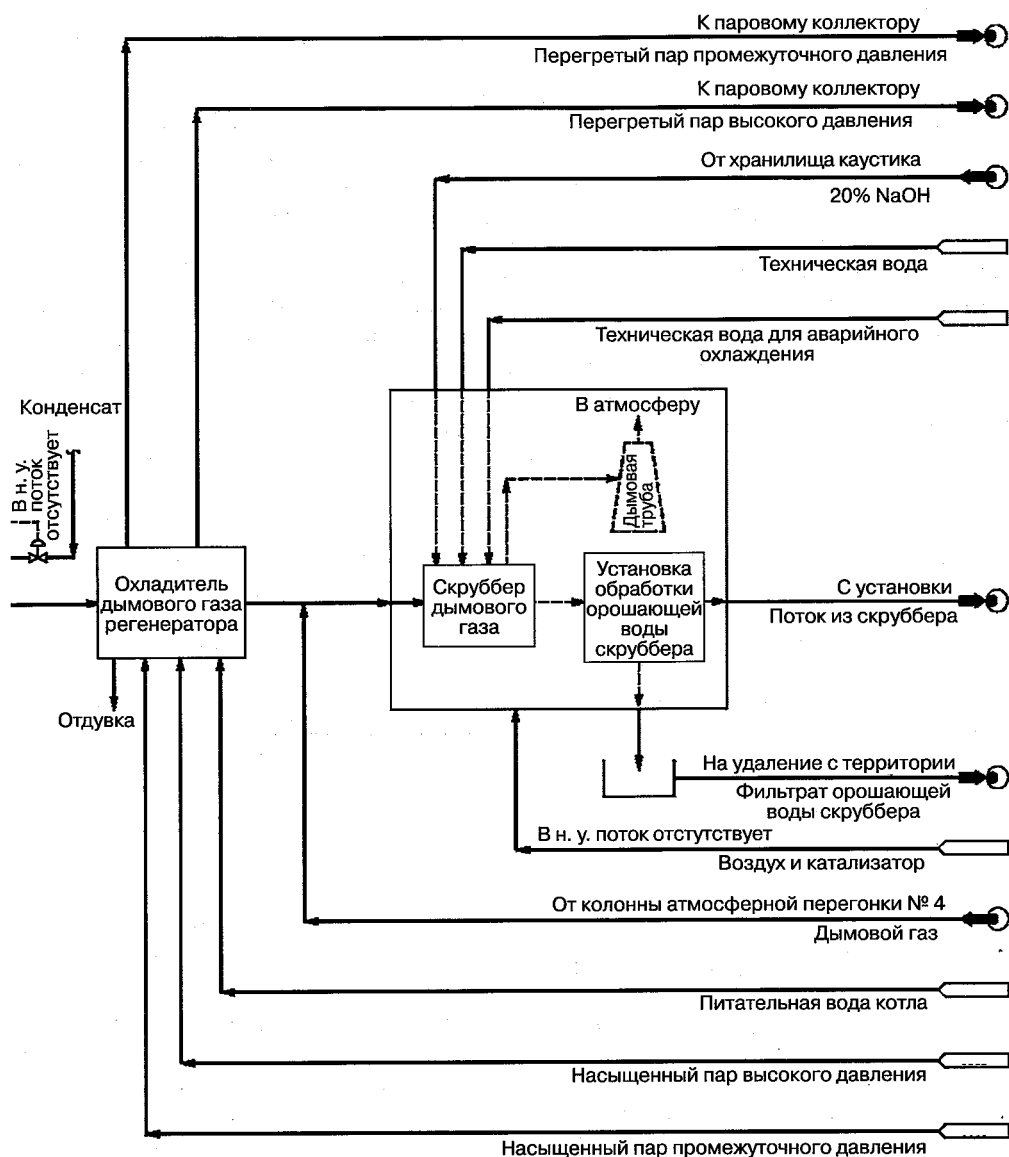
### Система хранения и добавления катализатора

Эта система выполняет следующие задачи:

- отбор и хранение отработанного катализатора;
- хранение и добавление свежего катализатора;
- хранение и добавление равновесного катализатора.



**Рис. 3.4.3.** Технологическая схема процесса обработки дымового газа



В бункер отработанного катализатора периодически отбирается горячий катализатор из регенератора второй ступени. Это позволяет обеспечить постоянное количество катализатора на установке. Кроме того, бункер отработанного катализатора используется для выгрузки и хранения всего загруженного катализатора при остановках.

В бункере свежего катализатора хранится запас для ежедневной добавки. Загрузчик, расположенный под бункером, подает свежий катализатор из бункера в регенератор первой ступени. Свежий катализатор должен добавляться непрерывно со скоростью, определяемой оптимальным уровнем активности катализатора.

Особенностью конструкции установок *R2R* является третий бункер, предназначенный для равновесного катализатора. В нём, как и в бункере свежего катализатора, хранится запас для ежедневной добавки. Равновесный катализатор предназначен для снижения количества металлов в катализаторе при переработке остаточного сырья с высоким содержанием металлов. Однако он, как правило, не вносит большого вклада в повышение активности [1]. Поэтому скорость его добавления определяется заданным уровнем содержания металлов в равновесном катализаторе, тогда как скорость добавления свежего катализатора определяется исходя из необходимости поддержания активности. Загрузчик, расположенный под бункером, подает равновесный катализатор в регенератор первой ступени. Важно, чтобы равновесный катализатор отвечал требованиям процесса переработки остатков и подавался со скоростью, не превышающей, как правило, одной трети скорости подачи свежего катализатора.

## СЫРЬЁ

Самым важным преимуществом процесса *R2R S&W* и *IFP* является гибкость, позволяющая перерабатывать широкий ассортимент сырья. В табл. 3.4.2 указаны интервалы значений свойств сырья, успешно перерабатываемого на установках *R2R S&W* и *IFP*.

**Таблица 3.4.2.** Интервалы значений свойств сырья, определенные на основании опыта промышленной эксплуатации установок *R2R*

Свойство	Интервал значений
Плотность, °API	18–29
Коксуемость по Конрадсону, %масс.	0–9
Содержание серы, %масс.	0,1–2,4
Содержание азота, %масс.	0,05–0,35
Содержание металлов (Ni + V), г/т	0–50
Компоненты, кипящие при температурах 540 °C и выше, %	0–58

Сырьё может поступать на установку *R2R* в различных формах: от гидроочищенных вакуумных газойлей до необработанного высокоароматичного нижнего продукта колонн атмосферной перегонки, например легкой аравийской нефти. Сырьё может также представлять собой смесь продуктов других установок, например нефтяного вакуумного газойля с вакуумным газойлем коксования, нижним продуктом колонн вакуумной перегонки, деасфальтизатор, слоп-воксом или экстрактом масел. Список возможных компонентов сырья для процесса *R2R* достаточно велик, так как почти любые углеводороды можно рассматривать как потенциальное сырьё для этого процесса.

Что придает установке *R2R* гибкость, позволяющую перерабатывать такой широкий ассортимент сырья? Прежде всего, это конструкция с двухступенчатой регенерацией

и минимальная величина дельта-кокс, характерная для конструкций систем инъекции сырья и разделителя катализатора и паров, а также отпарной секции. Часто применяемый показатель, отражающий склонность сырья к образованию кокса, — *коксуемость по Конрадсону*. При росте содержания остатков в сырье увеличивается и этот показатель. В табл. 3.4.3 сравниваются максимальные уровни коксуемости сырья, которое способно перерабатывать установки с одной или двумя ступенями регенерации.

**Таблица 3.4.3.** Возможности переработки тяжелого сырья при различных системах теплоотвода

Система	Коксуемость по Конрадсону, %масс.
<b>Одноступенчатая регенерация:</b>	
полное сжигание	2,5
частичное сжигание	3,5
частичное сжигание + система контроля температуры смеси	4,0
с охладителем катализатора*	10,0
<b>Двухступенчатая регенерация:</b>	
сама по себе	6,0
с системой контроля температуры смеси	7,0
с охладителем катализатора*	10,0

\* Экономическое, а не техническое ограничение.

Растущая потребность в преобразовании кубовых остатков в чистые моторные топлива (малосернистые), в сочетании с падающими объемами добычи малосернистой нефти, пробудили в последнее время интерес к гидрообессериванию остатков. Рейнольдс, Браун и Сильверман показали экономическую целесообразность преобразования гудрона в сырьё для установок *R2R S&W* и *IFP*, используя процесс вакуумного гидрообессеривания остатков [2]. Значительно эффективнее перерабатывать 100% гудрона на установке *RFCC*, чем в таких традиционных термических процессах, как замедленное коксование и коксование в псевдоожиженном слое, так как эффективность каталитического процесса выше, чем термического.

### Рабочие условия

Установка *R2R S&W* и *IFP*, как и обычные установки *FCC*, может работать в режимах максимального выхода дистиллятов, бензина или олефинов. Глубина превращения при работе в режиме максимального выхода дистиллятов понижается, а в режиме максимального выхода олефинов — повышается; это достигается изменением температуры на выходе из райзера и активности катализатора. Типичные интервалы температур на выходе из райзера для указанных трех режимов таковы: максимальный выход дистиллятов — минимум 510 °С, максимальный выход бензина — от 510 до 530 °С и максимальный выход олефинов — от 530 до 560 °С. При работе в режиме максимального выхода дистиллятов важное значение имеет система контроля температуры смеси, рассматриваемая ниже в подразделе «Контроль температуры смеси». Она позволяет поддерживать температуру смеси на заданном уровне и тем самым обеспечивать испарение тяжелого остаточного сырья при меньших температурах на выходе из райзера. Кроме того, при работе в режиме максимального выхода олефинов особо важное значение имеет техно-

логия быстрого охлаждения паров продуктов, рассматриваемая ниже в подразделе «Технология компании BP для быстрого охлаждения паров продуктов», которая позволяет подавлять реакции термического крекинга продуктов после выхода их из райзера при повышенных температурах в реакторе.

Типичные значения других рабочих условий в установке R2R показаны в табл. 3.4.4. В табл. 3.4.5 приведены примеры величин выхода продуктов установок R2R S&W и IFP.

Таблица 3.4.4. Типичные рабочие условия в установке RFCC

Показатель	Значение
Реактор:	
давление изб., кгс/см <sup>2</sup>	1,1–2,1
температура, °C	510–550
возврат системой контроля температуры смеси, %об. от сырья	10–25
расход пара для диспергирования сырья, %масс.	2,5–7,0
расход пара для отпарки катализатора, кг/1000 кг	2,0–5,0
Регенератор первой ступени:	
давление изб., кгс/см <sup>2</sup>	1,4–2,5
температура, °C	620–690
соотношение CO/CO <sub>2</sub>	0,3–1,0
содержание O <sub>2</sub> , %	0,2
степень сжигания кокса, %масс.	50–70
Регенератор второй ступени:	
давление изб., кгс/см <sup>2</sup>	0,7–1,4*
температура, °C	675–760
содержание O <sub>2</sub> , %об.	2,0
степень сжигания кокса, %масс.	30–50

\* Давления в регенераторе второй ступени показаны для варианта с вертикальной компоновкой регенераторов. Для варианта с параллельной компоновкой давления в регенераторе второй ступени аналогичны давлениям в регенераторе первой ступени.

Таблица 3.4.5. Выход продуктов установок R2R

	Установка (год)	
	А (1987)	Б (1993)
Свойства сырья:		
компоненты $\geq 540^\circ\text{C}$ , %об.	36	58
коксуемость по Конрадсону, %масс.	5,9	4,9
плотность, °API	22,3	25,1
Выход, %об. (по жидк.):		
сухой газ, %масс.	4,3	3,2
углеводороды C <sub>3</sub> –C <sub>4</sub>	24,9	30,5
бензин	60,2	61,5
ЛГ	17,5	14,0
ТГ	6,6	4,9
кокс, % масс.	7,8	8,0
Глубина превращения	75,9	81,1

## КАТАЛИЗАТОР

### Тип катализатора

Успешность крекинга остаточного сырья зависит не только от конструкции конвертера, но и от выбора катализатора. Чтобы перерабатывать сырьё с максимальным содержанием остатков, должен применяться катализатор с низким значением величины дельта-кокс. Величина *дельта-кокс* определяется следующим образом:

Дельта-кокс = %масс. углерода на отработанном катализаторе – %масс. углерода  
на регенерированном катализаторе.

Другой способ определения:

$$\text{Дельта-кокс} = \frac{(\% \text{масс. кокса в сырье})}{(\text{соотношение катализатор/сырьё})}.$$

Дельта-кокс — весьма распространенный показатель. Его увеличение может вызвать значительный рост температуры в регенераторе и в конечном счете уменьшить количество остаточного сырья, которое может быть переработано. Величина дельта-кокс складывается из следующих составляющих:

- каталитический кокс (отлагается медленно в результате каталитической реакции);
- кокс, порождаемый сырьем (отлагается быстро и зависит от коксемости сырья по Конрадсону);
- адсорбированный кокс (захваченные углеводороды);
- кокс, образующийся вследствие наличия примесей металлов.

Так как при переработке остаточного сырья порождаемый им кокс сильно сказывается на величине дельта-кокс, ее требуется минимизировать.

Типичный катализатор, обладающий низким значением дельта-кокс и отвечающий рекомендациям *S&W* и *IFP*, характеризуется:

- сверхстабильным *Y*-цеолитом с пониженным содержанием редкоземельных металлов;
- активностью при испытании на равновесную микроактивность (МАТ) от 60 до 65;
- алюмосиликатной матрицей с низкой величиной дельта-кокс.

При высоком содержании металлов можно применять катализаторы с ловушками ванадия и/или пассиваторами никеля.

### Добавление катализатора

Необработанное остаточное сырьё может содержать значительные количества металлов, которые в конечном счете отлагаются на катализаторе. Ввиду сравнительно мягких условий в двухступенчатых регенераторах содержание металлов (никеля с ванадием) на катализаторе может достигать до 10 г/кг без существенного влияния на выход продуктов. В отличие от типичных перерабатывающих газойли установок крекинга, для которых скорость добавления катализатора диктуется только условием сохранения активности, для установок *RFCC* эта скорость выбирается исходя из условия сохранения активности и ограничения содержания металлов. Наиболее экономичный способ достижения того и другого — добавление свежего и приобретенного на стороне равновесного катализаторов. Последний хорошо снижает содержание металлов, однако, как правило, не вносит большого вклада в повышение активности [1]. Поэтому его добавляют вместе со све-

жим, чтобы экономичным способом регулировать активность катализатора и содержание металлов. Необходимо проследить за тем, чтобы равновесный катализатор отвечал требованиям процесса переработки остатков и подавался со скоростью, не превышающей одной трети скорости подачи свежего катализатора.

## ДВУХСТУПЕНЧАТАЯ РЕГЕНЕРАЦИЯ

В процессе двухступенчатой регенерации катализатор регенерируется в две ступени: от 50 до 70% его активности восстанавливается на первой, а остальная часть — на второй. Степень восстановления на первой ступени ограничивается регенерацией в среде с недостатком кислорода, в результате чего образуется большое количество окиси углерода. Так как теплота окисления углерода до CO составляет менее одной трети теплоты окисления до CO<sub>2</sub>, катализатору передается значительно меньше теплоты, чем в одноступенчатом регенераторе с полным сжиганием. Например, в установке R2R, перерабатывающей 30 000 барр./сут сырья с удельным весом 22,5 °API при выходе кокса 7,5 %масс. и сжигании 66% кокса в регенераторе первой ступени, теплота, передаваемая катализатору, снижается примерно на  $25 \cdot 10^6$  ккал/ч по сравнению с одноступенчатым регенератором с полным сжиганием.

Остаток кокса на катализаторе сжигается в регенераторе второй ступени в режиме полного сгорания. Ввиду возможности повышенных температур циклоны выносятся за корпус регенератора. Это позволяет уменьшить количество внутреннего оборудования и использовать для его изготовления углеродистую сталь.

### Сравнение двухступенчатой регенерации с одноступенчатой, использующей холодильник катализатора

Хотя обе системы предусматривают меры по ограничению температуры в регенераторе, принципы их работы существенно разнятся. Достоинства двухступенчатой регенерации становятся наиболее очевидны с увеличением содержания металлов в сырье и/или ростом его веса. Ниже кратко описываются преимущества двухступенчатой системы регенерации по сравнению с одноступенчатой с холодильником катализатора.

**Меньшая температура частиц катализатора.** Холодильник отводит тепло от катализатора уже после того, как он нагрелся в регенераторе, тогда как в двухступенчатом регенераторе катализатор нагревается меньше. Температура частиц катализатора при сжигании кокса ниже, что уменьшает деактивацию катализатора. Так как сжигание происходит в два этапа, условия на каждом из них мягче. В регенератор первой ступени катализатор подается сверху через распределитель, а воздух для сжигания — в нижнюю часть регенератора. Противоточное движение предотвращает контакт отработанного катализатора (с высоким содержанием углерода) со свежим воздухом, содержащим 21% кислорода. Все эти факторы снижают скорость термической деактивации катализатора в системе двухступенчатой регенерации.

**Меньшая скорость гидротермической деактивации.** Хотя на первой ступени катализатор восстанавливается лишь частично, большая часть воды, образующейся при сгорании водорода кокса, удаляется именно на ней. На рис. 3.4.4 показан процент выгорания водорода кокса в зависимости от процента выгорания углерода. Так как температура в регенераторе первой ступени низка, скорость гидротермической деактивации существенно снижается. В регенераторе второй ступени с высокой температурой слоя содержание влаги минимально, и она не создает риска существенной гидротермической деактивации катализатора.



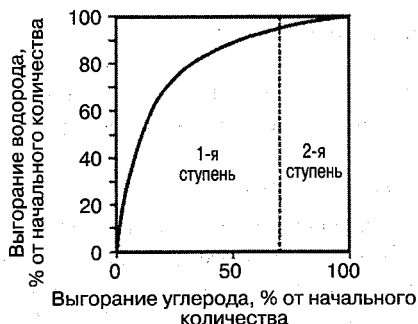
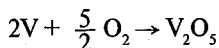
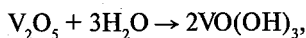


Рис. 3.4.4. Процент выгорания водорода и углерода

**Высокая стойкость к металлам.** При переработке сильно загрязненного металлами сырья весьма полезно иметь возможность работать при высоком содержании металлов на равновесном катализаторе. Исследования четко показали, что высокое содержание металлов (в особенности ванадия) в присутствии пара и кислорода ведет к сильной деактивации катализатора. Так как большая часть пара в регенераторе порождается водородом кокса, содержание влаги можно рассчитать непосредственно. Для одноступенчатого регенератора оно составляет более 10%. Пар и ванадий, реагируя в присутствии кислорода, образуют ванадиевую кислоту, разрушающую глинозем в структуре катализатора. Массовое деалюминирование вызывает нарушение цеолитовой структуры, в результате чего сильно снижается активность катализатора. Образование ванадиевой кислоты описывается уравнениями



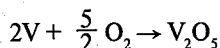
и



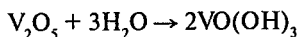
где  $2VO(OH)_3$  — ванадиевая кислота.

Поэтому катализатор в одноступенчатом регенераторе, работающем при избытке кислорода и пара, подвержен разрушению ванадиевой кислотой. Кроме того,  $V_2O_5$  имеет очень низкую температуру плавления и в типичных условиях регенератора может пребывать в жидком состоянии.

В этой ситуации применение ступенчатой регенерации может оказаться очень эффективным. В регенераторе первой ступени большая часть водорода (и водяных паров) удаляется при низкой температуре без присутствия кислорода. После этого следует полное сжигание в регенераторе второй ступени при избытке кислорода, но очень малом содержании влаги. Разрушение структуры катализатора ванадием минимально, так как на первой ступени из-за недостатка кислорода и низкой температуры образуется очень мало  $V_2O_5$ , а на второй ступени образование ванадиевой кислоты минимально из-за недостатка воды. Другими словами, реакция



в регенераторе первой ступени протекает очень медленно из-за недостатка кислорода, а скорость реакции



в регенераторе второй ступени крайне низка из-за недостатка пара.

Двухступенчатая регенерация менее агрессивна в отношении деактивации катализатора; этот факт, в сочетании с новым поколением катализаторов с ловушками ванадия, обещает сделать переработку более тяжелого сырья эффективной и экономичной.

### Система охлаждения катализатора

В установках *R2R S&W* и *IFP* для переработки тяжелого остаточного сырья (кокс по Конрадсону больше 6,0 или 7,0 %масс. при наличии системы контроля температуры смеси) применяются проверенные технологии охлаждения катализатора. Те же конструкции холодильника катализатора могут применяться и в регенераторах существующих установок *FCC*. Холодильники катализатора работают более чем на 20 установках крекинга, еще несколько находятся на разных стадиях проектирования и сооружения. Вот некоторые особенности этих аппаратов конструкции *S&W*:

- нисходящий поток катализатора в плотной фазе;
- циркуляция катализатора, регулируемая затвором;
- диапазон загрузки от 0 до 100%;
- не требуется трубная решетка;
- высокая механическая надежность;
- теплоизолированные стенки;
- конструкция полностью из углеродистой стали;
- высокая скорость теплопередачи и низкая температура стенок труб;
- 100%-ный коэффициент срока службы.

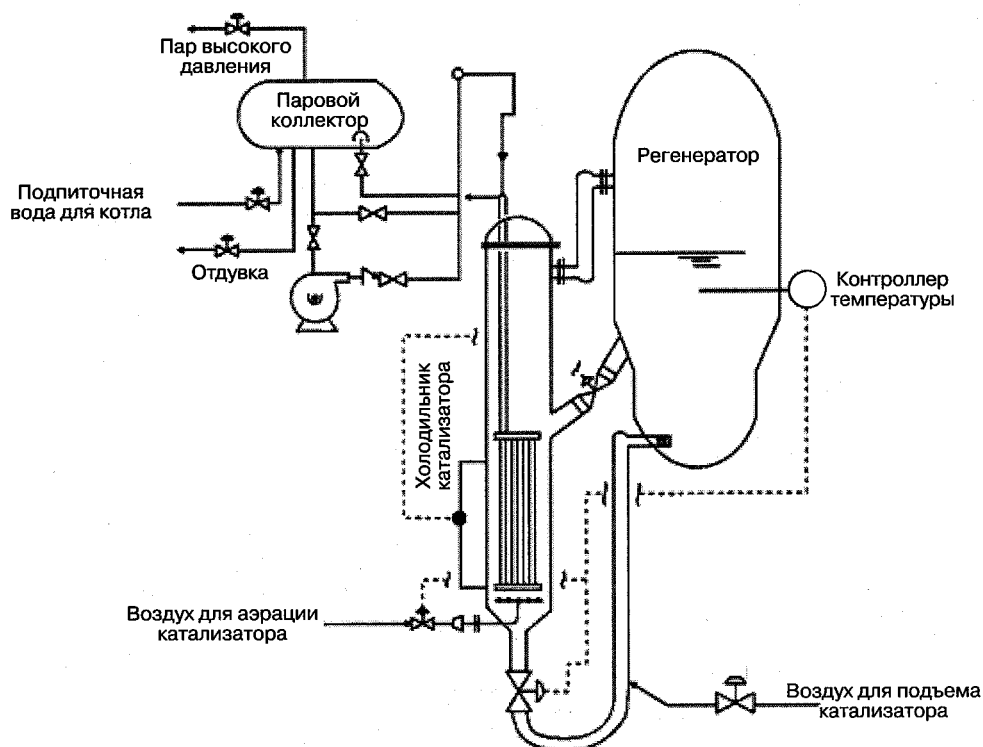
Тепловая нагрузка на холодильник катализатора может изменяться в пределах от  $2 \cdot 10^6$  до  $35 \cdot 10^6$  ккал/ч. Если необходимо отводить более  $35 \cdot 10^6$  ккал/ч теплоты, в регенераторе может быть предусмотрено несколько аппаратов.

На рис. 3.4.5 показана схема холодильника катализатора, соединенного с регенератором (с регенератором второй ступени в двухступенчатой системе). Уровень катализатора в холодильнике регулируется впускным затвором. Грубая регулировка температуры в регенераторе осуществляется нижним (выпускным) затвором, а тонкая регулировка — изменением скорости подачи аэрирующего воздуха в холодильник. Конструкция последнего может не иметь впускного затвора; в таком случае он работает в заполненном состоянии.

### Технологические новшества *Stone & Webster* и *IFP*

*Stone & Webster* и *IFP* предлагают множество технологических новшеств, улучшающих избирательность, производительность и работоспособность установок *R2R*. Их можно применять и для модернизации существующих установок *FCC*. Различные технологические составляющие процесса крекинга *S&W* и *IFP* использованы при модернизации более чем 100 установок.

**Система инъекции сырья.** Наиболее важными компонентами установок *R2R* и *FCC* являются система инъекции сырья и нижняя часть райзера. Предшествующие изыскания и патентованные разработки компании *Total Petroleum Inc.* убедили нефтепереработчиков в важности и преимуществах усовершенствованной системы инъекции сырья. Основными технологическими составляющими системы инъекции сырья *S&W* и *IFP* являются:



**Рис. 3.4.5.** Схема расположения холодильника катализатора

- движение катализатора до точки инъекции сырья в плотной фазе с использованием небольших количеств пара для стабилизации потока и поддержания равномерности распределения входящего катализатора по сечению райзера;
- распыление сырья вне райзера простым, но эффективным паровым распылителем без применения сложных внутрирайзерных устройств, подверженных закупориванию и эрозии;
- введение сырья в восходящий поток катализатора в плотной фазе способом, обеспечивающим глубину проникания и турбулентность, которые необходимы для быстрой передачи тепла катализатора мелким каплям сырья и быстрого его испарения. В табл. 3.4.6 показано изменение выхода продуктов после замены прежней системы инъекции сырья на систему конструкции *S&W* и *IFP*.

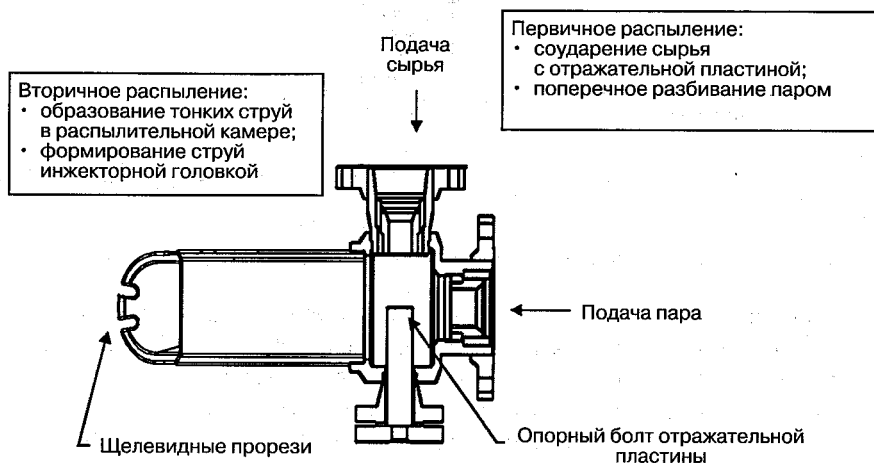
Основные элементы форсунок конструкции *S&W* и *IFP* для инъекции сырья показаны на рис. 3.4.6. Сырьё впрыскивается под давлением, попадает на отражательную пластину и распадается на тонкие слои, разбиваемые потоком пара. Образовавшийся туман впрыскивается в райзер через головку специальной конструкции, не ударяясь об стенку райзера и не повреждая ее.

Эта система была разработана для переработки на установках *FCC* высоковязкого и трудно распыляемого остаточного сырья. Надлежащее распыление обеспечивается правильным подбором как давлений подачи сырья и пара, так и скорости подачи пара. При переработке сравнительно легко распыляемых вакуумных газойлей давление по-

дачи сырья и скорость подачи пара можно значительно снизить по сравнению с требуемыми для переработки остатков.

**Таблица 3.4.6.** Прирост выхода продуктов при переходе на систему инъекции сырья конструкции *S&W* и *IFP*

Продукт	Прирост выхода	
	Установка А	Установка Б
Сухой газ, %масс.	+0,0	–1,3
$C_3/C_4$ , %об. (по жидк.)	+1,5	+1,5
Бензин, %об. (по жидк.)	+3,4	+6,2
ЛГ, %об. (по жидк.)	+1,6	–4,5
ТГ, %об. (по жидк.)	–6,5	–0,3
Кокс, %масс.	+0,0	–0,1
Глубина превращения, %об. (по жидк.)	+4,9	+4,8



**Рис. 3.4.6.** Форсунка конструкции *S&W* и *IFP* для инъекции сырья

### Контроль температуры смеси

Существенной проблемой при переработке тяжелого сырья с большим содержанием нефтяных остатков является задача быстрого испарения сырья. Она крайне важна для минимизации нежелательного отложения кокса вследствие неполного испарения. К сожалению, в обычных установках температура смеси существенно зависит от температуры на выходе из райзера. В типичном случае температура смеси на 20–40 °С превышает температуру на выходе из райзера и может быть лишь незначительно повышена изменением соотношения катализатор/сырьё.

Во многих случаях повышение температуры на выходе из райзера для поднятия температуры смеси нежелательно, так как это может привести к неизбирательным реакциям крекинга с большим выходом сухого газа. При работе в режиме максимального выхода

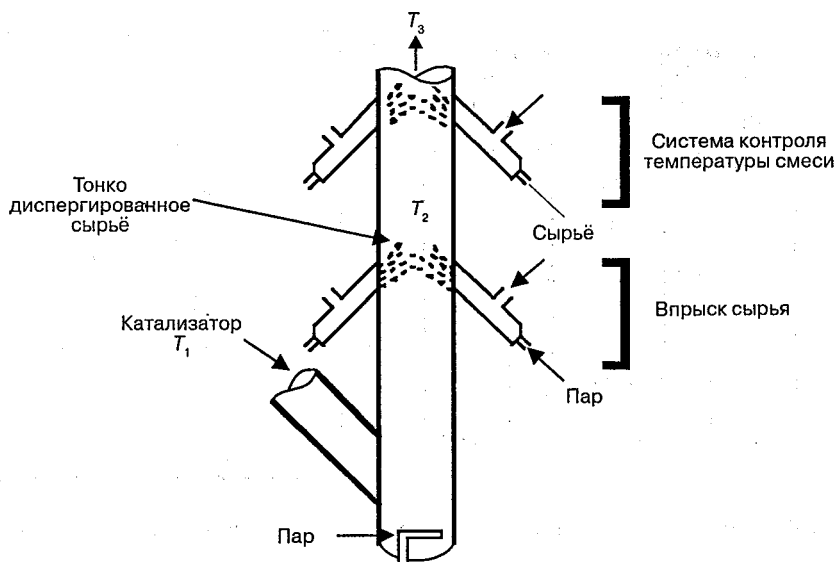


Рис. 3.4.7. Контроль температуры в зоне смешения

дистиллятов в более мягких условиях проблема становится еще острее. Чтобы решить ее и сделать совместимыми обозначенные выше задачи, температура на выходе из райзера должна регулироваться независимо. Это достигается посредством системы контроля температуры смеси, разработанной и запатентованной компанией *IFP-Total*.

Контроль температуры смеси осуществляется возвратом определенной фракции в зону, расположенную в райзере выше зоны впрыска сырья. При этом внутреннее пространство райзера разбивается на две реакционные зоны:

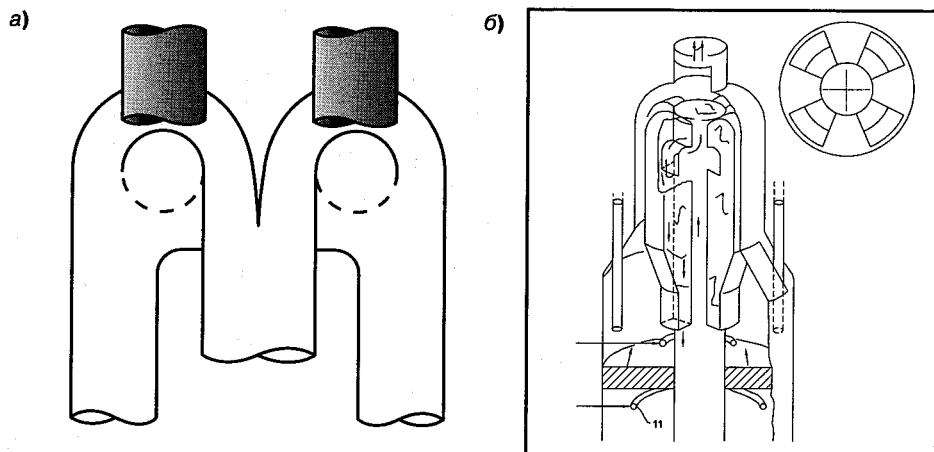
- нижнюю зону, характеризующуюся высокой температурой, высоким соотношением катализатор/сырьё и очень коротким временем контакта;
- верхнюю зону, где реакции каталитического крекинга протекают при более мягких условиях.

Создание в райзере отдельных зон крекинга дает возможность точно регулировать процессы испарения смеси и расщепления сырья до требуемых продуктов. Эта система позволяет повышать температуру смеси, поддерживая на прежнем уровне или даже понижая температуру на выходе из райзера. На рис. 3.4.7 показаны расположение форсунок подачи возвращаемых компонентов и три температурные зоны.

Основная задача системы контроля температуры смеси — обеспечить независимое регулирование последней. Впрочем, эту систему, подобно холодильнику катализатора, можно применять и для увеличения скорости переработки остаточного сырья.

### Концевое оборудование райзера

Неоднократные исследования показали, что пары, выходящие из райзера, в реакторе-сепараторе продолжают подвергаться и термическому, и каталитическому крекингу. Эти реакции, протекающие в паровой фазе, крайне неизбирательны и ведут к разложению ценных жидких продуктов, повышению выхода сухого газа и интенсивному переносу водорода в олефинах СНГ (низкая избирательность по олефинам). Факторами, от кото-



**Рис. 3.4.8.** Линейный разделитель (а) и система разделения со встроенной секцией отпарки (б)

рых зависят эти реакции, являются температура, время и площадь поверхности. Концевое оборудование райзера *S&W* и *IFP* предназначено для управления этими факторами.

Ряд технологий от *IFP* и *S&W* призван обеспечить эффективное сдерживание крекинга паров после выхода их из райзера. Успешно применяются циклоны грубого разделения с модифицированными выходными линиями, линейные разделители и вариант глухого соединения разделителя и отпарной секции [2]. Высокими характеристиками обладает также система со встроенной секцией отпарки в разбавленной фазе. Два варианта таких разделителей показаны на рис. 3.4.8.

Это оборудование удобно в эксплуатации, дает меньший унос катализатора и обеспечивает отпарку в разбавленной фазе.

### Технология компании *BP* для быстрого охлаждения паров продуктов

Эта технология, разработанная и запатентованная компанией *Amoco* (в настоящее время — *BP*), по привилегированному соглашению лицензируется *S&W* и *IFP*. Существенно очищенные от катализатора пары продуктов, после того как они покидают концевое оборудование райзера, быстро охлаждаются путем инъекции ЛГ. Быстрое охлаждение тормозит неизбирательные термические реакции, в результате чего повышается выход бензина и снижается выход сухого газа. Кроме того, быстрое охлаждение сохраняет олефины СНГ и октановое число бензина, сводит к минимуму образование диолефинов и улучшает стабильность бензина.

Эффект быстрого охлаждения паров продуктов демонстрируется в табл. 3.4.7. Данные показывают, что снижение выхода сухого газа наблюдается даже при пониженных температурах на выходе райзера. Как и следует ожидать, влияние быстрого охлаждения на выход сухого газа и бензина носит более выраженный характер при повышенных температурах.

Сочетание концевой аппаратуры райзера *S&W* и *IFP* и технологии *Amoco* быстрого охлаждения паров продуктов практически исключает нежелательные реакции после выхода паров из райзера.

Таблица 3.4.7. Влияние быстрого охлаждения паров на выход продуктов FCC

	Установка А	Установка Б	Установка В
Температура, °С:			
на выходе из райзера	513	549	532
после быстрого охлаждения	484	519	494
Изменение выхода, %масс.:			
сухой газ	-0,23	-0,80	-0,66
бензин	+0,43	+1,80	+2,89

### Конструкция отпарной секции

На новых и реконструированных установках успешно применяется отпарка в секции с тарелками, образуемыми дисками и кольцами. Однако такие конструкции теряют эффективность, когда скорость орошения катализатора достигает 1100–1200 фунт/фут<sup>2</sup>·мин. Вместо конструкций с дисками и кольцами или отбойными дисками могут применяться структурированные насадки, в результате чего:

- 1) увеличивается количество ступеней отпарки;
- 2) полностью используется площадь поперечного сечения секции;
- 3) меньше катализатора уносится в циклоны;
- 4) можно использовать корпус имеющейся отпарной секции.

В проекте новых установок FCC можно предусмотреть отпарную секцию, которая будет удовлетворительно работать при скоростях орошения, в два-три раза превышающих проектную. Благодаря пониженной скорости нисходящего потока катализатора улучшается контакт; вследствие этого мелкие пузырьки пара поднимаются вверх, а не объединяются в более крупные пузыри и не увлекаются катализатором вниз к выходу из колонны.

На рис. 3.4.9 показаны два типа отпарных секций. Так как отпарная секция представляет собой многоступенчатую контактную колонну, переход на более эффективные способы контактирования катализатора и пара улучшает общую производительность установки. Это можно сравнить с заменой тарелок колонны на насадки.

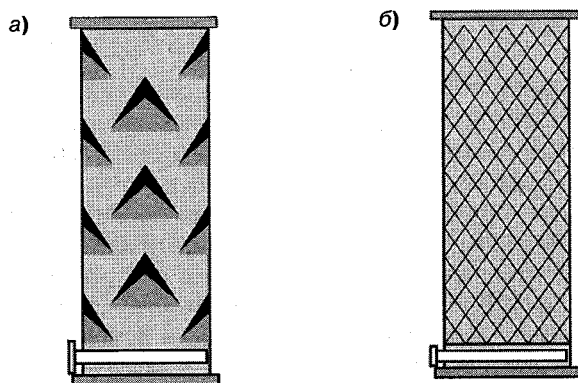


Рис. 3.4.9. Типы отпарных устройств: а — тарелки, образуемые дисками и кольцами; б — структурированная насадка

## ОСОБЕННОСТИ КОНСТРУКЦИИ

Конструктивные особенности установок *R2R S&W* и *IFP* опираются на принципы обеспечения высокой надежности и удобства обслуживания при длительной работе без перерывов. Усилия конструкторов сосредоточились на тех составляющих установки *FCC*, которые ранее были причиной высоких затрат на обслуживание и длительных простоев. Эти усилия дали в результате конструкцию, способную проработать без капитального ремонта до 5 лет в непрерывном режиме. Ниже рассматриваются некоторые из этих конструктивных особенностей.

### Теплоизоляция стенок технологических сосудов

В конструкциях райзера, реактора, регенераторов, холодильника катализатора, наружных линий транспортировки, затворов и наружных циклонов особое внимание обращается на теплоизоляцию. Внутренняя огнеупорная теплоизоляция частей сосудов, работающих под давлением, значительно снижает температуру внешней поверхности, позволяя изготавливать эти сосуды из более дешевой и неприхотливой в обслуживании углеродистой стали. Пониженные температуры означают меньшее тепловое расширение узлов установки, что уменьшает количество необходимых компенсирующих соединений.

Наружные поверхности узлов, работающих под давлением, открыты для оперативно-го обследования и освидетельствования; соответственно, снижаются и затраты на обслуживание. Внутренняя огнеупорная обшивка защищает оболочку сосуда от разъедания катализатором; перегретые участки металла корпуса можно легко обнаружить, прежде чем они станут потенциально опасными.

### Форсунки для инъекции сырья

Патентованные форсунки *S&W* и *IFP* для инъекции сырья устанавливаются во втулки в стенке райзера. Эрозия стенки райзера предотвращается правильным выбором угла вхождения втулки и расчетом угла распыла. Головка форсунки и распылительная камера изготавливаются из эрозионно-стойкого металла, практически исключая износ. В маловероятном случае эрозионного разрушения элементы, работающие в агрессивных условиях, можно легко заменить; их конструкция позволяет во время плановых остановок проводить обычное техническое обслуживание с извлечением форсунки из втулки. Как правило, при остановках проводится только обследование; ремонт требуется лишь в исключительных случаях.

### Циклоны наружного расположения

В регенераторе второй ступени применяются теплоизолированные циклоны, вынесенные наружу за пределы горячей среды. Циклоны непосредственно соединены с теплоизолированным регенератором; небольшая разница в тепловом расширении легко компенсируется. Размеры наружных циклонов и соотношение их высоты и диаметра не ограничиваются внутренними размерами регенератора, поэтому в проект могут быть заложены более производительные циклоны и укороченный регенератор, требующий меньше капитальных затрат. Кроме того, наружные циклоны дольше работают без ремонта, они нечувствительны к температурным отклонениям, и их можно непосредственно обследовать во время работы. Их механическая надежность легко отслеживается с помощью инфракрасных камер, а ход работы — индикаторами уровня в стояках. Если ожидаемые температуры во второй ступени регенерации не превышают 1400 °F (760 °C), можно применять циклоны внутреннего расположения.



### Кольца подачи воздуха для сжигания кокса

В установках *S&W* и *IFP* воздух для сжигания кокса подается через патентованные кольца, а не куполовидные головки или трубные решетки. Их конструкция обеспечивает оптимальное (как вертикальное, так и поперечное) распределение и смешение воздуха, а также решает проблемы крекинга продуктов, эрозии распределителя и форсунок, характерные для других конструкций. Применение надлежащим образом спроектированных форсунок и жаропрочного материала высокой плотности для футеровки колец исключает эрозионные повреждения. Кольцо подачи воздуха для сжигания кокса показано на рис. 3.4.10.

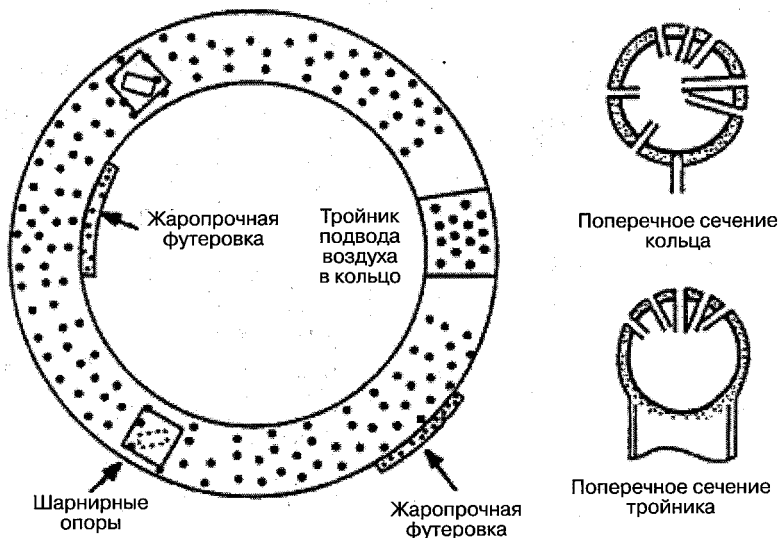
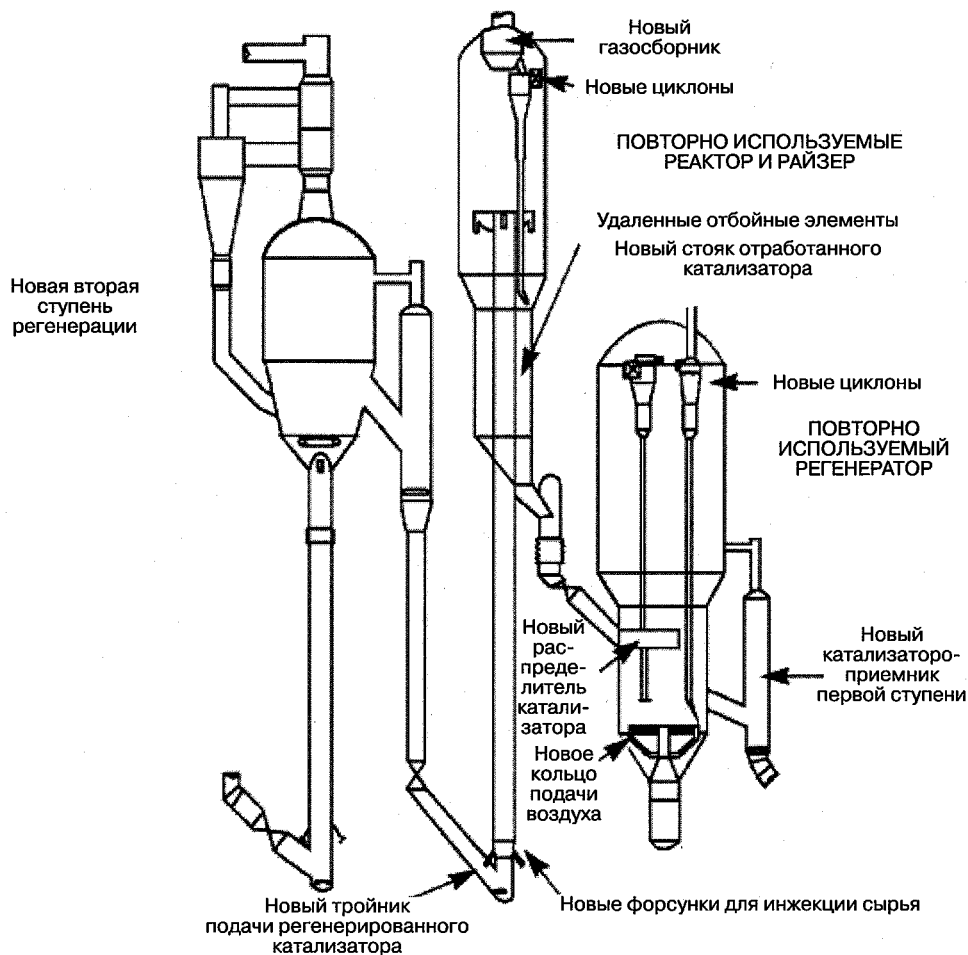


Рис. 3.4.10. Кольцо подачи воздуха для сжигания кокса

### МОДЕРНИЗАЦИЯ УСТАНОВКИ FCC ДО R2R (ДОБАВЛЕНИЕ РЕГЕНЕРАТОРА ВТОРОЙ СТУПЕНИ)

Дооборудование регенератором второй ступени — эффективный способ переключения действующей установки *FCC* на переработку остаточного сырья без потери пропускной способности. К настоящему времени уже три установки *FCC* были модернизированы путем дооборудования регенератором второй ступени, что позволило им перерабатывать более тяжелое остаточное сырьё. В их конструкции сохраняются существующий регенератор в качестве регенератора первой ступени и реактор с отпарной секцией. Необходимы новый регенератор второй ступени, линии транспортировки катализатора, печь дожигания  $\text{CO}$ , новая или вспомогательная воздушодувка и модернизированное оборудование обработки дымового газа. При переработке сырья с коксумостью по Конрадсону до 6,0 %масс. дополнительное оборудование для отвода тепла не требуется, если регенератор первой ступени работает в режиме частичного сжигания. На рис. 3.4.11 показана установка *FCC*, реконструированная дооборудованием регенератором второй ступени; на рисунке изображено как существующее, так и новое оборудование.



**Рис. 3.4.11.** Реконструированная установка RFCC с параллельным расположением регенераторов

## ЛИТЕРАТУРА

1. Raymond Mott, "FCC Catalyst Management for Resid Processing," First FCC Forum, Stone & Webster Engineering Corporation, The Woodlands, Tex., May 11–13, 1994.
2. B. E. Reynolds, E. C. Brown, and M. A. Silverman, "Clean Gasoline via VRDS/RFCC," *Hydrocarbon Processing*, April 1992, pp. 43–51.
3. Warren S. Letzsch, "Catalytic Cracking Update," 4th Stone & Webster/IFP Licensors Forum, Houston, Tex., May 2–5, 2000.
4. Warren S. Letzsch, "Stone & Webster/IFP Your Catalytic Cracking Supermarket," 12th Annual Stone & Webster Refining Seminar, San Francisco, Oct. 10, 2000.
5. Warren S. Letzsch, "Advanced Fluid Cracking Technologies," NPRA Annual Meeting 2001, Paper AM-01-65.
6. Warren S. Letzsch, "Fluid Catalytic Cracking Meets Multiple Challenges," NPRA Annual Meeting 2002, Paper AM-02-26.

## **Часть IV**

# **КАТАЛИТИЧЕСКИЙ РИФОРМИНГ**



## Глава 4.1

# ПРОЦЕСС *PLATFORMING* КОМПАНИИ *UOP*

Марк Лапински, Лэнс Бэйрд и Роберт Джеймс  
*UOP LLC*  
*Des Plaines, Illinois*

### ИСТОРИЯ ПРОЦЕССА

Платформинг (*Platforming*) — разработанный компанией *UOP* процесс каталитического риформинга, нашедший широкое применение в современных нефтеперерабатывающей и нефтехимической отраслях промышленности. Первая установка платформинга вступила в строй в 1949 г. С тех пор процесс стал обычным элементом нефтеперерабатывающих предприятий во всём мире.

В этом процессе легкие нефтяные дистилляты (бензиновые фракции) контактируют при повышенных температурах и давлениях водорода (от 50 до 500 фунт/дюйм<sup>2</sup>, то есть от 345 до 3450 кПа,) с платиносодержащим катализатором. Процесс производит высокооктановый бензин, обогащенный ароматическими соединениями. В качестве его побочных продуктов выступают водородсодержащий, легкий углеводородный и сжиженный нефтяной газы.

Изначально предназначенный для переработки низкооктановых бензиновых фракций прямой перегонки в высокооктановые, процесс платформинга нашел применение и в производстве СНГ и ароматических углеводородов высокой чистоты. Широкий ассортимент особым образом изготавливаемых катализаторов, содержащих платину, позволяет применять специализированные схемы переработки, оптимизирующие работу установки. При надлежащей подготовке сырья процесс способен перерабатывать практически любые бензиновые фракции.

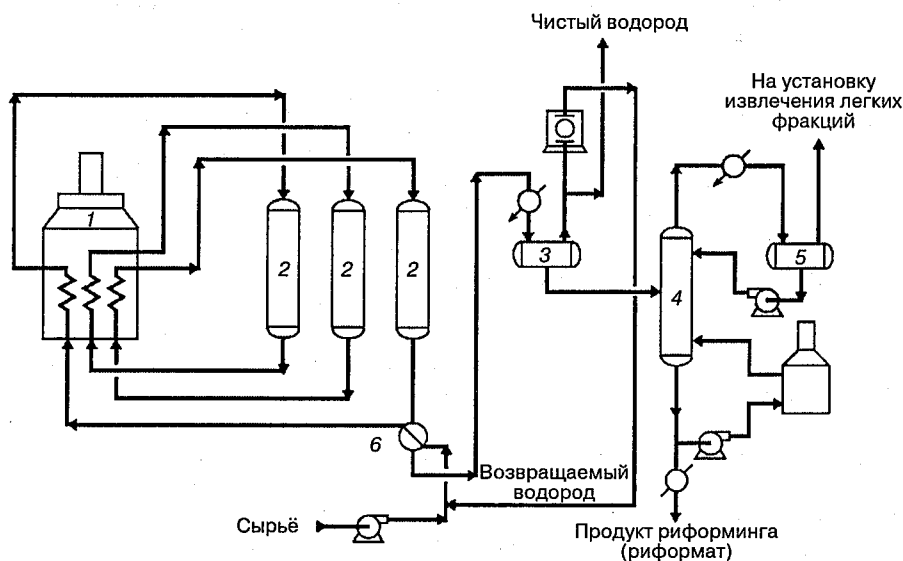
С тех пор как заработала первая промышленная установка платформинга, прогресс технологии риформинга во многом шел в фарватере *UOP*. Ей принадлежат многочисленные новшества и улучшения в сфере оптимизации параметров процесса, рецептуры катализаторов, конструкции оборудования, а также максимизации выхода жидких продуктов и водорода. Так как повышение выхода и октанового числа достигается при низких давлениях и высоких температурах, инновации *UOP* были направлены на адаптацию к этим условиям при одновременном ограничении отложения кокса и деактивации катализатора.

Первые установки платформинга разрабатывались как установки со стационарным слоем (*SR*) монометаллического катализатора с периодической его регенерацией. Такие установки приходится периодически останавливать для регенерации катализатора. Регенерация заключается в выжигании кокса и восстановлении активных металлов катализатора. В целях максимального увеличения длительности работы между остановками для регенерации, первые установки эксплуатировались при высоких давлениях — от 400 до 500 фунт/дюйм<sup>2</sup> (от 2760 до 3450 кПа).

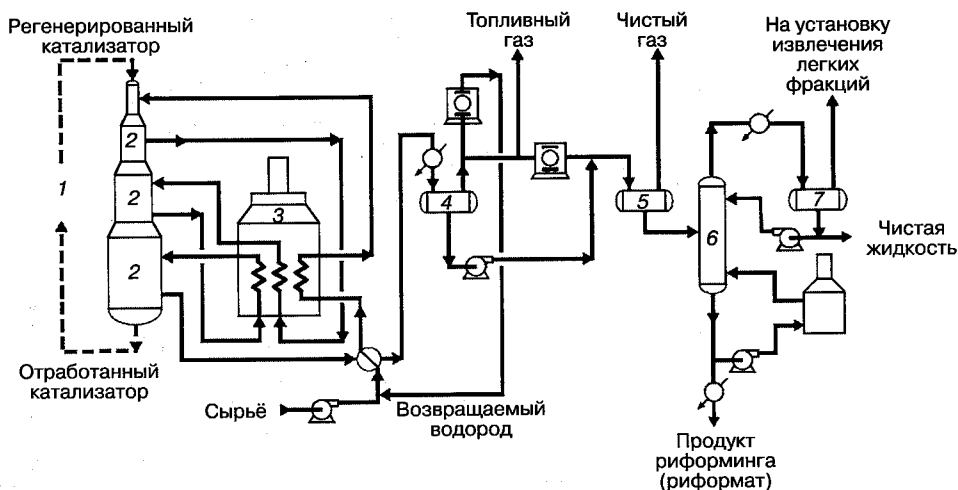
На рис. 4.1.1 представлена типичная технологическая схема процесса *SR*-платформинга с периодической регенерацией катализатора. Сырьё смешивается с циркулирующим водородом и предварительно подогревается путем теплообмена с потоком из реактора. Затем подогреватель прямого нагрева повышает его температуру до темпера-

туры реакции, после чего сырьё подается в реакторную секцию. Так как большинство реакций процесса платформинга являются эндотермическими, реакторная секция состоит из нескольких ступеней, то есть реакторов. Между ними установлены подогреватели прямого нагрева, доводящие температуру технологического потока до требуемой на следующей ступени. В целях максимального использования тепла поток последнего реактора охлаждается путем теплообмена с сырьем. Дополнительное охлаждение примерно до комнатной температуры обеспечивается воздушным или водяным охлаждением. Затем поток подается в секцию сепаратора, где разделяется на жидкий и газообразный продукты. Часть выходящего из сепаратора газа компримируется и возвращается в реакторную секцию. Произведенный чистый водород распределяется потребителям в составе нефтеперерабатывающего комплекса либо направляется в коллектор топлива. Жидкость сепаратора подается в колонну стабилизации.

Вначале UOP усовершенствовала процесс SR-платформинга путем внедрения биметаллических катализаторов. Эти катализаторы позволяли перерабатывать сырьё при высоких температурах и низких давлениях от 200 до 300 фунт/дюйм<sup>2</sup> (от 1380 до 2070 кПа), при октановом числе реформата от 95 до 98 и типичной продолжительности цикла около одного года. Продолжительность цикла и возможность дальнейшего снижения давления ограничивались повышением скорости отложения кокса на катализаторе при высоких температурах. Совершенствование катализаторов само по себе не могло решить этих проблем: нужны были новаторские решения для самого процесса. Чтобы обойти это препятствие, в 1960-х гг. была разработана технология циклического риформинга. Циклический риформинг осуществляется тоже в стационарном слое, но реакторы можно по отдельности останавливать, а затем, после регенерации катализатора, вновь возвращать в эксплуатацию, не прекращая работы всей установки.



**Рис. 4.1.1.** Процесс SR-платформинга компании UOP: 1 — подогреватель; 2 — реакторы; 3 — сепаратор; 4 — стабилизационная колонна; 5 — коллектор; 6 — теплообменник сырья и продуктов реакции



**Рис. 4.1.2.** Процесс *CCR-платформинга* компании *UOP*: 1 — секция регенерации; 2 — реактор; 3 — подогреватель; 4 — сепаратор низкого давления; 5 — колонна повторного контакта; 6 — стабилизационная колонна; 7 — коллектор

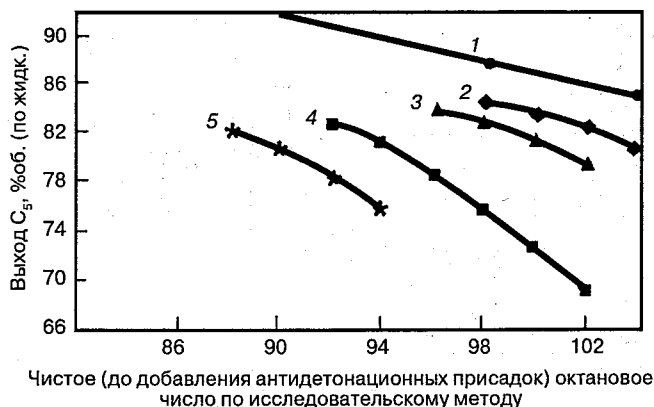
Учет компанией *UOP* всех ограничений стабильности катализатора в неподвижном слое привел к вводу в промышленную эксплуатацию в 1971 г. процесса платформинга с непрерывной регенерацией, получившего название *CCR-платформинга*. Непрерывная регенерация осуществляется путем отбора катализатора из последнего реактора, регенерации в регулируемой среде и возврата в первый реактор (рис. 4.1.2). Процесс *CCR-платформинга* — это кардинальная трансформация технологии риформинга. При непрерывной регенерации отложение кокса больше не представляет проблемы, так как последний непрерывно выжигается и катализатор восстанавливает первоначальную работоспособность. Процесс *CCR-платформинга* позволил осуществлять риформинг при сверхнизком давлении в 50 фунт/дюйм<sup>2</sup> (345 кПа) и выходом продукта с октановым числом до 108. Принцип непрерывной регенерации оказался весьма успешным: так, проекты более чем 95% новых установок каталитического риформинга рассчитаны на процесс *CCR-платформинга*. Кроме того, на этот процесс переведены путем реконструкции многие установки, первоначально сооруженные как установки со стационарным слоем катализатора.

Таким образом, развитие процесса платформинга носило непрерывный характер. Его рабочее давление в итоге снизилось более чем на 400 фунт/дюйм<sup>2</sup> (2760 кПа), а выход водорода удвоился. Октановое число повысилось более чем на 12, выход жидких продуктов  $C_{3+}$  увеличился на 2 % об. Ход развития процесса платформинга отражает рис. 4.1.3, на котором показано изменение выхода  $C_{3+}$  и октанового числа в зависимости от времени и появления новаторских решений.

## ХИМИЯ ПРОЦЕССА

### Состав сырья и продуктов

Бензиновые фракции, подаваемые на установку платформинга, обычно содержат парафины  $C_6-C_{11}$ , нафтены и ароматические углеводороды. Главная задача процесса



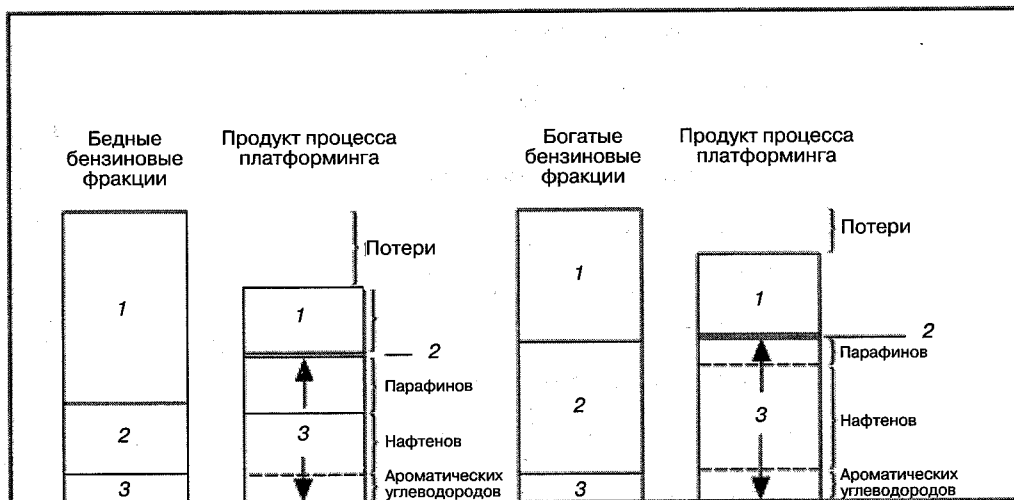
**Рис. 4.1.3.** Эволюция показателей процесса платформинга: 1 — теоретическая предельная кривая; 2 — CCR: около 1990 г.; 3 — CCR: 1970–1980 гг.; 4 — платино-ренийевые катализаторы: около 1960 г.; 5 — платиновые катализаторы: около 1950 г.

платформинга — получение ароматических углеводородов из парафинов и нафтенов. Продукт представляет собой высококачественный компонент смешения бензинов, что обусловлено высоким октановым числом ароматических углеводородов. Его можно использовать и как сырьё для нефтехимического комплекса при производстве таких ценных ароматических продуктов, как БТК. Сырьё установок платформинга для производства моторных топлив обычно имеет широкий углеводородный состав (от  $C_6$  до  $C_{11}$ ), что позволяет получить максимальный выход бензина из продуктов перегонки сырой нефти. В случае производства нефтехимических продуктов на установку подается сырьё более узкого состава (от  $C_6$  до  $C_7$ , от  $C_6$  до  $C_8$ , от  $C_7$  до  $C_8$  и т. д.), с тем чтобы реформат содержал максимум требуемых ароматических компонентов. Основные реакции процесса платформинга в обоих случаях одни и те же.

Бензиновые фракции различных сортов сырой нефти сильно различаются по углеводородному составу, а значит и по простоте (легкости) их риформинга. Легкость переработки бензиновых фракций на установке платформинга определяется соотношением количества парафинов, нафтенных и ароматических углеводородов в сырье. Если ароматические углеводороды выходят с установки практически неизменными, то нафтенные реагируют сравнительно легко и высокоизбирательно по отношению к выходу ароматических соединений. Труднее всего преобразуются парафиновые соединения, и относительная жесткость условий процесса платформинга определяется требуемой глубиной превращения парафинов. Для режима низкой жесткости условий (низкооктанового режима) нужна небольшая глубина превращения парафинов; для более жестких условий требуемая глубина превращения выше.

Бензиновые фракции характеризуются как бедные или богатые в зависимости от содержания нафтенных и ароматических углеводородов. В установке платформинга легче перерабатываются богатые фракции с высокой долей нафтенных. Данные рис. 4.1.4 демонстрируют влияние состава сырья на относительную глубину превращения его компонентов при одинаковых условиях процесса платформинга. Сырьё, богатое нафтенами, дает больший объемный выход реформатов, чем бедное сырьё.



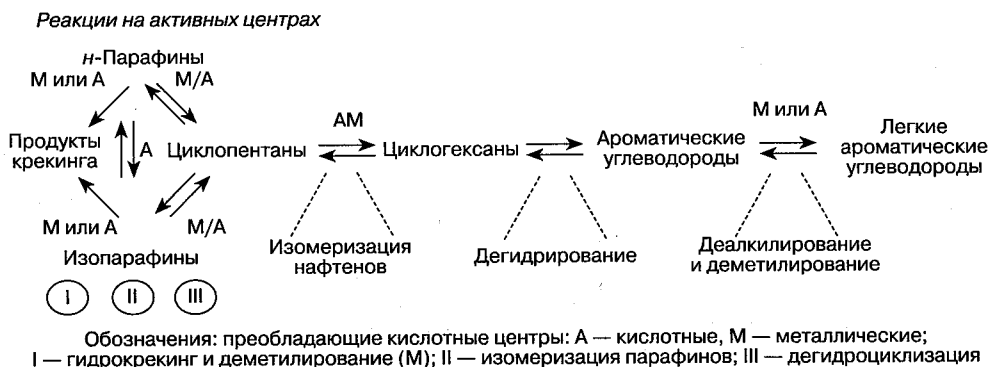


**Рис. 4.1.4.** Типичная глубина превращения компонентов бедных и богатых бензиновых фракций: 1 — парафины; 2 — нафтен; 3 — ароматические углеводороды

## Реакции

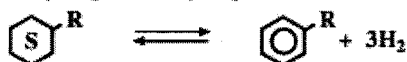
Все реакции процесса платформинга можно разбить на четыре категории: дегидрирования, изомеризации, дегидроциклизации и крекинга. Реакции прототируются на поверхности катализатора активными центрами двух типов — кислотными и металлическими. Интенсивность реакций каждого типа в данном режиме работы установки платформинга зависит от качества сырья, рабочих условий и типа катализатора.

Поскольку в состав сырья процесса входит множество изомеров парафинов и нафтен, в реакторе установки происходит одновременно несколько реакций риформинга. Скорости реакций существенно изменяются в зависимости от углеродного числа реагирующих веществ. Поэтому они протекают как последовательно, так и параллельно. Общая реакционная схема показана на рис. 4.1.5, а примеры отдельных реакций — на рис. 4.1.6.

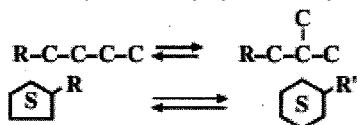


**Рис. 4.1.5.** Обобщенная схема реакций процесса

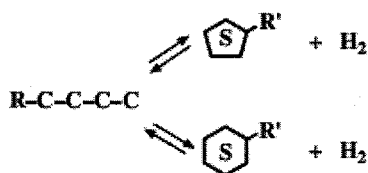
## Дегидрирование нафтенов



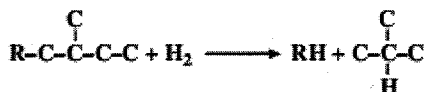
## Изомеризация парафинов и нафтенов



## Дегидроциклизация парафинов



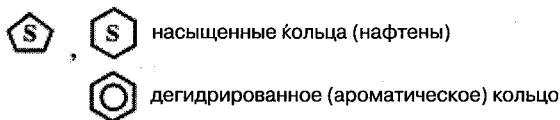
## Гидрокрекинг



## Деметилирование

Деалкилирование  
ароматических углеводородов

Обозначения



R, R', R'' — радикалы или присоединенные к кольцу боковые цепи, например  $\text{CH}_2\text{CH}_3$  — этильный радикал

Рис. 4.1.6. Обобщенные схемы отдельных реакций платформинга

**Дегидрирование нафтеноев.** Главной реакцией при получении ароматических углеводородов из нафтеноевых является дегидрирование алкилциклогексана. Эта реакция протекает быстро и практически до завершения. Реакция крайне эндотермична; ей благоприятствуют высокая температура и низкое давление. Она промотируется металлической функцией катализатора. Реакция протекает быстро и вырабатывает водород и ароматические углеводороды.

**Изомеризация парафинов и нафтеноев.** Прежде чем алкилциклопентан можно будет преобразовать в ароматические углеводороды, его необходимо изомеризовать до алкилциклогексана. Реакция влечет за собой перегруппировку колец, поэтому возможно замыкание колец с образованием парафинов. При рабочих температурах промышленных установок реакция изомеризации парафинов протекает быстро. Термодинамическое равновесие сдвигается в сторону более широко разветвленных изомеров. Так как изомеры с разветвленными цепями имеют более высокое октановое число, эта реакция повышает октановое число продукта. Реакции изомеризации промотируются кислотной функцией катализатора.

**Дегидроциклизация парафинов.** Наиболее трудно промотируемой реакцией процесса платформинга является реакция дегидроциклизации парафинов. Она заключается в перегруппировке молекул парафинов в молекулы нафтеноев. С ростом молекулярной массы парафинов циклизация облегчается, так как повышается вероятность образования колец. Этот эффект частично нейтрализуется большей вероятностью гидрокрекинга тяжелых парафинов. Дегидроциклизации благоприятствуют низкое давление и высокая температура; она промотируется как металлическими, так и кислотными центрами катализатора.

**Гидрокрекинг и деалкилирование.** Кроме изомеризации нафтеноев и циклизации парафинов, кислотная функция катализирует гидрокрекинг парафинов. Этой реакции благоприятствуют высокие температуры и давления. Когда парафин крекируется и выходит из интервала кипения бензина, концентрация оставшихся ароматических углеводородов в продукте увеличивается, что повышает октановое число продукта. Однако при этом потребляется водород и снижается выход чистого жидкого продукта, что делает эту реакцию нежелательной.

Деалкилирование ароматических углеводородов включает в себя как сокращение алкильной группы (боковой цепи ароматического кольца), так и полное ее отщепление от кольца. Примеры — преобразование этилбензола в толуол и толуола в бензол соответственно. Если боковая алкильная цепь достаточно длинна, реакция становится схожей с крекингом парафинов. Деалкилированию благоприятствуют высокие температуры и давления.

### Относительные скорости реакций

Основные реакции парафинов  $C_6$  и  $C_7$  протекают с весьма различными скоростями. Поскольку скорость гидрокрекинга гексана по меньшей мере в три раза превышает скорость его дегидроциклизации, в ароматические углеводороды преобразуется лишь небольшая часть *n*-гексана. Скорость дегидроциклизации гептана примерно вчетверо превышает скорость дегидроциклизации гексана. Поэтому в ароматические углеводороды преобразуется значительно больше гептана, чем гексана.

В реакциях нафтеноев сырья наблюдаются существенные различия между алкилциклопентанами и алкилциклогексанами. Первые реагируют медленно и в двух конкурирующих направлениях. Желательной является реакция изомеризации до алкилциклогекса-

на с последующим дегидрированием до ароматических углеводородов. Конкурирующая реакция — дециклизация с образованием парафинов. Для сравнения, алкилциклогексаны дегидрируются до ароматических углеводородов быстро и почти полностью.

Относительная легкость изомеризации до алкилциклогексана возрастает с увеличением углеродного числа. К примеру, при низком давлении отношение скорости изомеризации алкилциклопентана к общей скорости реакции алкилциклопентана составляет 0,67 для метилциклопентана, а для диметилциклопентана, углеродное число которого на единицу больше, возрастает до 0,81.

На рис. 4.1.7–4.1.10 показана зависимость концентрации и глубины превращения углеводородов различных типов от положения в слое катализатора в процессе платформинга при условиях средней жесткости. Сырьё — богатые бензолом, толуолом и ксилолами бензиновые фракции с содержанием парафинов, нафтенов и ароматических углеводородов соответственно 42, 34 и 24 %масс. По мере прохождения сырья через слой катализатора общая концентрация ароматических компонентов возрастает, а концентрация преобразуемых нафтенов и парафинов снижается (см. рис. 4.1.7). Высокая скорость превращения циклогексанов сопровождается быстрым снижением концентрации нафтенов при прохождении первых 30%об. катализатора. Превращение оставшегося количества нафтенов происходит с меньшей скоростью, что характерно для превращения циклопентана и дегидроциклизации парафинов через промежуточные нафтены. На выходе реактора концентрация нафтенов достигает низкого установившегося значения, что говорит об их промежуточной роли в реакциях дегидроциклизации парафинов. В отличие от нафтенов, зависимость скорости превращения парафинов от положения в слое катализатора носит почти линейный характер.

На рис. 4.1.8 проиллюстрировано превращение трех различных компонентов сырья процесса платформинга. Из рисунка видно, что относительные скорости превращения заметно различаются. По прохождении первых 20% слоя катализатора преобразуются 90% циклогексанов; для циклопентанов и парафинов этот показатель составляет всего лишь 15 и 10% соответственно. Циклопентаны значительно менее активны, чем циклогексаны.

На рис. 4.1.9 показаны относительные скорости реакции циклопентанов в зависимости от углеродного числа. Более тяжелые компоненты, для которых больше вероятность

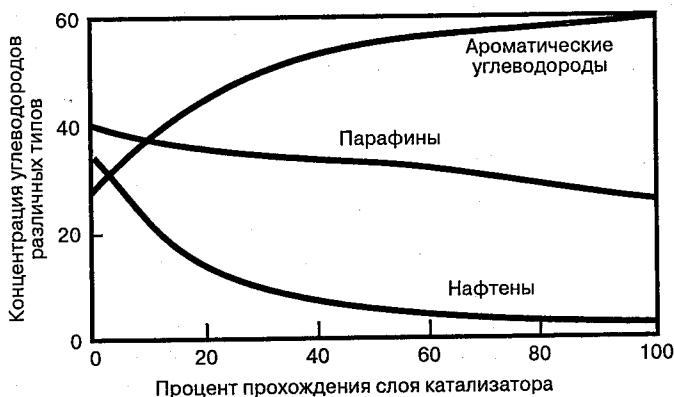


Рис. 4.1.7. Кривые концентрации углеводородов различных типов в зависимости от положения в слое катализатора

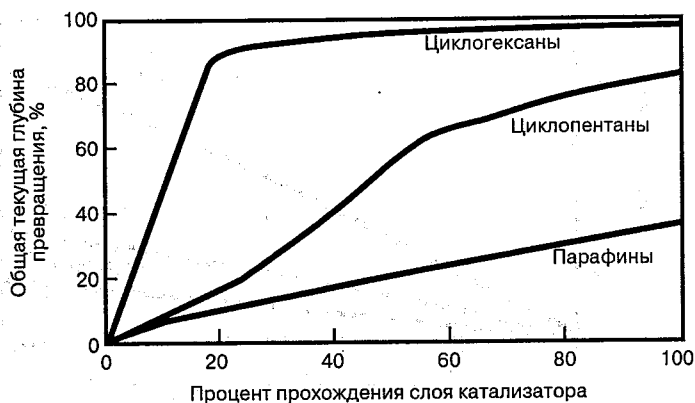


Рис. 4.1.8. Кривые глубины превращения для различных типов углеводородов

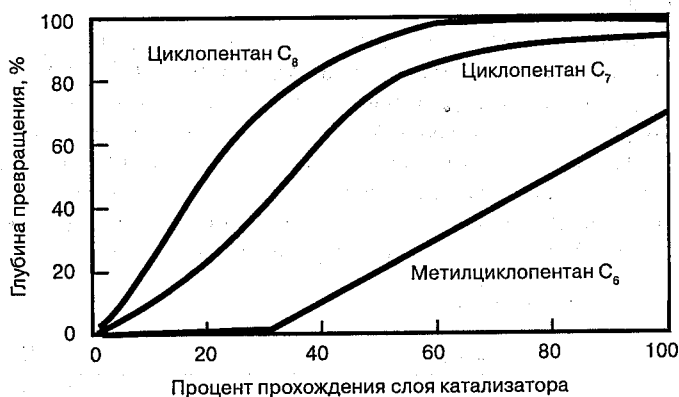
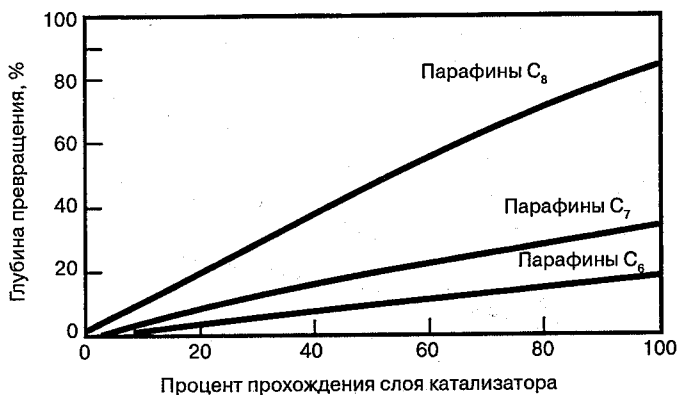


Рис. 4.1.9. Кривые глубины превращения цикlopentанов с разными углеродными числами

изомеризации пятичленных колец в шестичленные, преобразуются быстрее, чем легкие. Следующая иллюстрация (см. рис. 4.1.10) демонстрирует зависимость глубины превращения от углеродного числа в ходе наиболее медленной реакции — преобразования парафинов. Как и цикlopентаны, более тяжелые парафины преобразуются быстрее, чем легкие. Тот факт, что высококипящее сырьё легче перерабатывать, объясняется увеличением скорости превращения алкилциклопентанов и парафинов при возрастании их углеродного числа.

Таким образом, парафины имеют наименьшую активность и избирательность к образованию ароматических углеводородов и являются наиболее трудно перерабатываемым компонентом. Алкилциклопентаны, хотя они активнее и избирательнее парафинов, всё же дают значительное количество неароматических продуктов. Алкилциклогексаны, которые преобразуются быстро и дают наибольший выход ароматических углеводородов, представляют собой наилучшее сырьё для риформинга. Как правило, более тяжелые компоненты преобразуются легче и более избирательно к ароматическим углеводородам, чем легкие.



**Рис. 4.1.10.** Кривые глубины превращения парафинов с разными числом углеродных атомов в молекуле (углеродными числами)

### Теплота реакций

В табл. 4.1.1 показана теплота трех широких классов реакций процесса платформинга. Реакции дегидроциклизации парафинов и дегидрирования нафтендов являются эндотермическими. В промышленных установках платформинга большая часть этих реакций происходит в первых двух реакторах, о чём свидетельствует большой отрицательный перепад температур. В конечном реакторе, где происходят комбинированные реакции дегидроциклизации и гидрокрекинга парафинов, чистый тепловой эффект, в зависимости от условий переработки, характеристик сырья и катализатора, может носить экзотермический или слабо выраженный эндотермический характер.

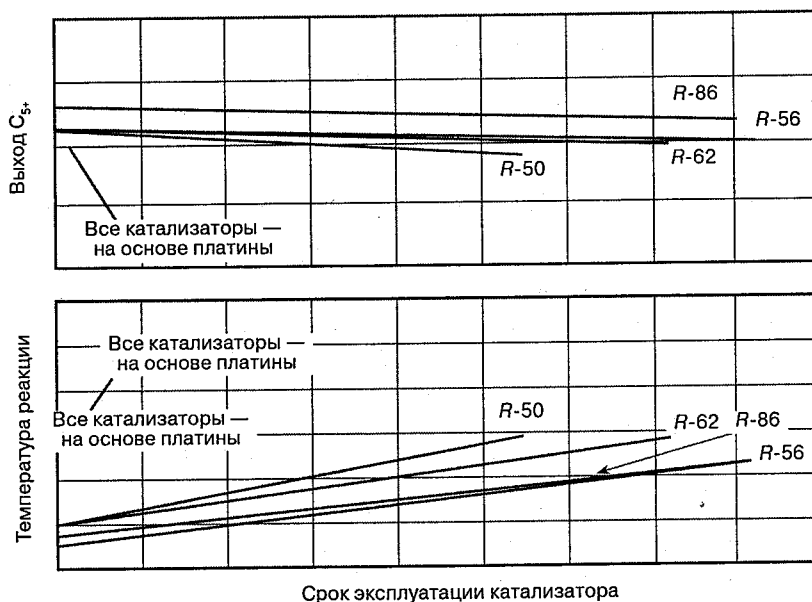
**Таблица 4.1.1.** Теплота  $\Delta H$  реакций

Реакция	$\Delta H$ , кДж/моль $H_2$
Преобразование парафинов в нафтенды	+44 (эндотермическая)
Преобразование нафтендов в ароматические углеводороды	+71 (эндотермическая)
Гидрокрекинг	-56 (экзотермическая)

### Катализаторы

Катализаторы процесса платформинга являются гетерогенными и состоят из подложки (обычно  $Al_2O_3$ ), на которой находятся активные металлы. В первых катализаторах платформинга, которые были монометаллическими, в качестве единственного металла применялась платина. Эти катализаторы были способны давать высокооктановые продукты, однако по причине быстрой деактивации вследствие отложения кокса для них требовался режим с высоким давлением переработки и низким октановым числом продукта.

Когда НПЗ стали нуждаться в более активном и стабильном катализаторе, который позволил бы перейти на низкие давления и получать более высокооктановые продукты, УОР представила в 1968 г. биметаллические катализаторы. Эти катализаторы, способные работать в более жестких условиях, содержали, кроме платины, второй металл — рений. Каталитические металлы обычно добавляются в пропорции менее 1% от массы катализатора методом, обеспечивающим высокий уровень диспергирования металлов



**Рис. 4.1.11.** Показатели промышленных катализаторов для процесса платформинга в стационарном слое

на поверхности катализатора. Для развития кислотной функции добавляются такие промоторы, как хлориды или фториды. Разработки катализаторов для процесса *SR*-платформинга шли большей частью по пути достижения максимальной эффективности и баланса между металлической и кислотной функциями.

На рис. 4.1.11 представлены показатели промышленных катализаторов *UOP*, работающих в стационарном слое. Самым предпочтительным для процесса *SR* стал R-86, впервые нашедший промышленное применение в 2001 г. По сравнению с R-56 он дает на 1 %об. больший выход продуктов  $C_{5+}$  и повышенный выход водорода при той же длительности цикла и хорошей регенерируемости. Рецепт алюминоксидной основы R-86 была пересмотрена, результатом чего явился материал подложки, обеспечивающий меньшее коксообразование, пониженный расход металлов и снижение затрат на перезагрузку реакторов.

Для циклических установок риформинга *UOP* разработала семейство катализаторов (как платиновых, так и платиново-рениевых), основанных на подложке R-86. Эти катализаторы обладают высокой активностью, дают повышенный выход продуктов и снижают образование кокса. Так как циклические реакторы последовательно выводятся из эксплуатации для регенерации, ввиду увеличения числа регенераций важное значение имеет постоянство площади поверхности. Непрерывные разработки *UOP* в области совершенствования подложки R-86 преследуют целью дальнейшее улучшение стабильности площади поверхности. Их конечной целью являются продление срока службы катализатора между регенерациями, а также снижение затрат на перезагрузку.

После внедрения в 1971 г. процесса *CCR*-платформинга начались разработки катализаторов платформинга по второму направлению, имевшие целью решение специфических задач непрерывного процесса. В первой установке *CCR*-платформинга применялся обычный платиново-рениевый катализатор, но *UOP* быстро разработала катализатор

серии R-30, дающий высокий выход бензина и водорода. Разработки катализаторов для процесса CCR сосредоточились на решении следующих задач:

- уменьшение коксообразования для снижения капитальных затрат на регенератор;
- повышение стойкости к многократной регенерации в целях максимального продления срока службы катализатора и снижения затрат на него. Снижение скорости уменьшения площади поверхности имеет важное значение, так как это уменьшение затрудняет диспергирование металлов на поверхности катализатора и получение оптимального уровня хлоридов;
- повышение стойкости катализатора к истиранию;
- оптимизация металлической функции для снижения содержания платины в катализаторе и уменьшения потребности НПЗ в оборотном капитале.

В 1992 г. в рамках процесса CCR-платформинга UOP начала промышленное применение катализатора серии R-130 с улучшенными по сравнению с R-30 стабильностью площади поверхности, активностью и прочностью. Улучшение стабильности площади поверхности алюмооксидной подложки R-130 было достигнуто модификацией подложки при ее формировании, устраняющей потребность в каких-либо дополнительных компонентах. Введение последних в алюмооксидную подложку представляет собой другой способ достижения стабильности площади поверхности, и все остальные производители катализаторов для непрерывного риформинга вынуждены отдавать предпочтение именно ему. Такой способ может привести к ухудшенному удержанию хлоридов, в результате чего работоспособность катализатора по мере увеличения числа циклов снижается.

В 2000 г. UOP представила новый катализатор серии R-200. По сравнению с R-130 он дает на 30% меньший выход кокса, а также повышенный выход продуктов  $C_{5+}$  (на 1,5%) и водорода, обладая при этом большей прочностью при той же стабильности площади поверхности. Покиженное коксообразование улучшает гибкость процесса, давая возможность выбора между увеличением пропускной способности и переходом на производство продукта с большим октановым числом.

## ПАРАМЕТРЫ ПРОЦЕССА

В этом разделе описываются основные параметры процесса и их влияние на работу установки. К параметрам процесса относятся реакторное давление, температура, объемная скорость, молярное соотношение водород/углеводороды ( $H_2/HC$ ), свойства сырья и избирательность, активность и стабильность катализатора. Взаимосвязь между параметрами и показателями процесса носит, как правило, одинаковый характер для режимов с периодической и непрерывной регенерацией катализатора.

### Реакторное давление

Реакторным давлением риформинга обычно называют среднюю величину рабочего давления в реакторах. Достаточно хорошим для практических целей приближением является давление на входе последнего реактора. Реакторное давление влияет на выход продуктов риформинга, требуемую реакторную температуру и стабильность катализатора.

Реакторное давление теоретически не лимитируется, хотя применяемые на практике ограничения привели к исторически сложившемуся интервалу рабочих давлений от 50 до 700 фунт/дюйм<sup>2</sup> (от 345 до 4830 кПа). При уменьшении реакторного давления увеличивается выход водорода и риформата, уменьшается температура, необходимая для



достижения требуемого качества продуктов, и укорачивается рабочий цикл катализатора, так как возрастает скорость закоксовывания катализатора. Высокая скорость закоксовывания при низких рабочих давлениях требует непрерывной регенерации катализатора.

### Реакторная температура

Основной параметр, влияющий на качество продуктов процесса платформинга, — температура слоев катализатора. Изменяя температуру на выходе подогревателя, можно управлять как октановым числом риформата, так и количеством полученных ароматических углеводородов.

Реакторную температуру обычно выражают в виде средневзвешенной входной температуры, которая представляет собой сумму произведений относительной доли катализатора в каждом реакторе на температуру на входе в этот реактор, либо в виде средневзвешенной температуры слоев, являющей собой сумму произведений относительной доли катализатора в каждом реакторе на среднее арифметическое температуры на входе и выходе. В этой главе речь ведется исключительно о средневзвешенных входных температурах. Как правило, установки *SR*-платформинга имеют интервал средневзвешенных входных температур от 914 до 977 °F (от 490 до 525 °C). Установки платформинга с непрерывной регенерацией катализатора работают в интервале средневзвешенных входных температур от 977 до 1004 °F (от 525 до 540 °C).

### Объемная (массовая) скорость подачи сырья (удельная скорость переработки)

*Удельная скорость переработки* определяется как количество сырья, перерабатываемого в присутствии данного количества катализатора за данный промежуток времени. Эта величина является показателем времени пребывания реагирующих веществ в контакте с катализатором. Частное от деления объема сырья, подаваемого в установку за час, на объем катализатора в реакторах, выраженное в  $\text{ч}^{-1}$ , представляет собой среднечасовую объемную скорость переработки сырья. Если прибегнуть к массовым единицам, то среднечасовой массовой скоростью переработки сырья будет называться частное от деления массы сырья, подаваемого в установку за час, на массу катализатора в реакторах, также выраженное в  $\text{ч}^{-1}$ . Хотя эти величины выражаются в одних и тех же единицах, расчеты дают разные их значения. Выбор той или иной величины зависит от того, какой принят способ выражения скорости подачи сырья. Если она выражается в баррелях за сутки, то применяется, как правило, среднечасовая объемная скорость. Если же скорость подачи сырья измеряют в тоннах за сутки, то предпочитают использовать среднечасовую массовую скорость.

Удельная скорость переработки и реакторная температура определяют октановое число продукта. Чем больше удельная скорость переработки, тем более высокая температура потребуется для получения продукта с данным октановым числом. Если требуется увеличить жесткость условий риформинга, можно повысить реакторную температуру или снизить объемную скорость. Изменение среднечасовой объемной скорости переработки в целях поддержания постоянной жесткости условий мало влияет на выход продуктов. Более высокая удельная скорость переработки может привести к незначительному увеличению выхода вследствие уменьшения длительности реакций деалкилирования. Это преимущество частично нивелируется увеличением скорости реакций гидрокрекинга при повышенных температурах.

## Молярное соотношение водород/углеводороды

Молярное соотношение  $H_2/HC$  — это отношение числа молей водорода в циркулирующем газе к числу молей бензиновых фракций, подаваемых на установку. Циркулирующий водород необходим для сохранения ресурса срока службы катализатора посредством вытеснения из него продуктов реакций. Скорость отложения кокса на катализаторе зависит от парциального давления водорода.

При увеличении молярного соотношения  $H_2/HC$  растет линейная скорость подачи комбинированного сырья и увеличивается теплопоглощение в эндотермических реакциях. Также повышается парциальное давление водорода и снижается скорость образования кокса, что увеличивает стабильность катализатора при незначительном влиянии на качество или выход продуктов. При уменьшении соотношения  $H_2/HC$  увеличивается выход  $C_{5+}$  и водорода, хотя в промышленных установках получаемую от этого выгоду измерить трудно.

## Свойства сырья

Сырьё для установки платформинга обычно имеет интервал кипения примерно от 212 до 356 °F (от 100 до 180 °C). Сырьё с более низкой НК, составляющей менее 167 °F (75 °C) и измеренной согласно методике *ASTM D-86*, содержит значительные количества компонентов  $C_5$ , не преобразующихся в ценные углеводородные продукты. Эти компоненты разбавляют конечный продукт, из-за чего для поддержания октанового числа приходится повышать жесткость условий риформинга. По данной причине в качестве сырья используют, как правило, бензиновые фракции  $C_{6+}$ . Конец кипения сырья устанавливается в технических условиях на бензин; при этом в расчет принимается то, что между КК реформата и перерабатываемых бензиновых фракций существует значительная положительная разность — от 27 до 45 °F (от 15 до 25 °C).

Влияние типов углеводородов в сырье на выход ароматических продуктов уже было рассмотрено в разделе «Химия процесса» и может быть дополнено иллюстрацией широкого спектра составов сырья. Лицензиары процесса платформинга обычно разрабатывают большие базы данных для различных видов сырья, проанализированных и испытанных в контролируемых условиях в целях определения выхода продуктов риформинга с октановым числом в заданном интервале. Эти базы данных позволяют прогнозировать выход продуктов из сырья с известным составом. На рис. 4.1.12 показан состав четырех видов сырья, выбранных из такой базы данных.

Выбранный интервал видов сырья включает в себя как бедные, так и богатые фракции. Суммарное содержание ароматических углеводородов и циклогексанов является показателем легкости, а суммарное содержание парафинов и цикlopентанов — показателем трудности риформинга. Влияние состава сырья на выход ароматических углеводородов показано на рис. 4.1.13. Для всех видов сырья увеличение глубины превращения ведет к росту общего выхода ароматических углеводородов. Сырьё, которое перерабатывается легче, дает наибольший выход ароматических углеводородов при любой глубине превращения.

## Избирательность катализатора

Выбор катализатора зависит от потребностей данного НПЗ. Катализатор подбирается исходя из требований, предъявляемых к выходу продуктов, активности и стабильности. Адаптация к требованиям осуществляется изменением рецептуры подложки, уровня со-

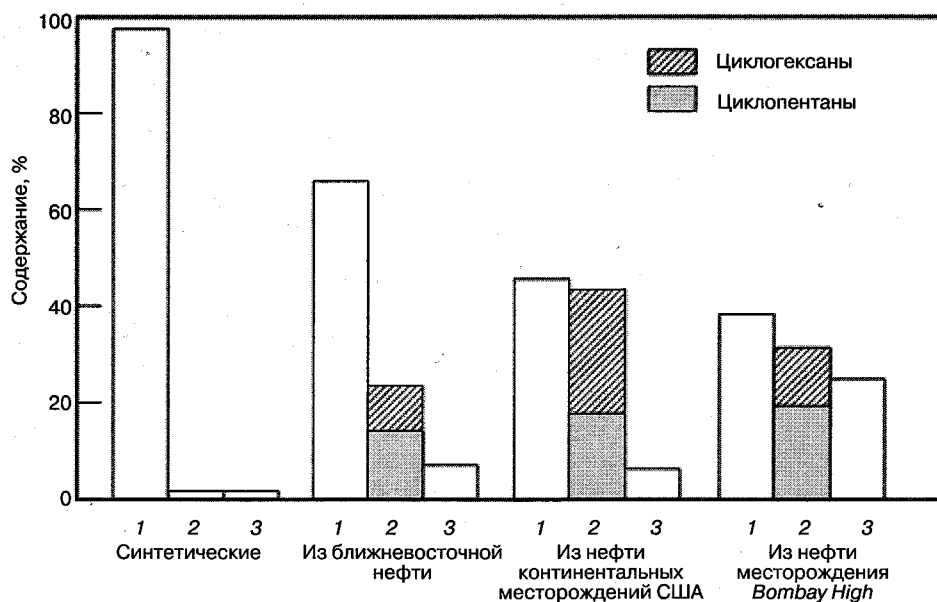


Рис. 4.1.12. Характеристика бензиновых фракций по типам углеводородов: 1 — парафины; 2 — нафтены; 3 — ароматические углеводороды

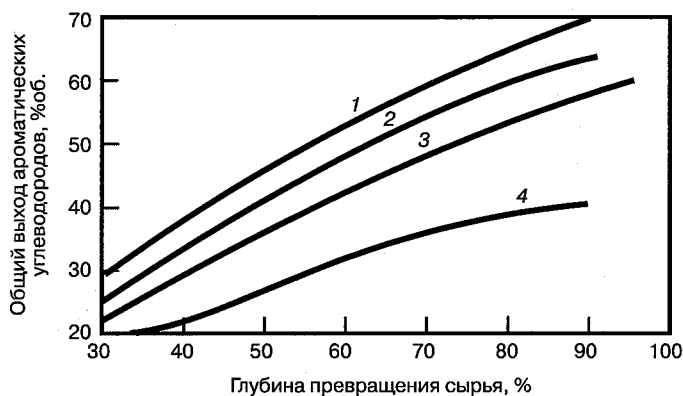


Рис. 4.1.13. Глубина преобразования сырья и выход ароматических углеводородов: 1 — из нефти месторождения *Bombay High*; 2 — из нефти континентальных месторождений США; 3 — из ближневосточной нефти; 4 — из синтетического сырья

держания хлоридов и платины, а также подбором типа и количества вспомогательных металлов-промоторов.

Тип катализатора влияет на другие параметры процесса. Например, температура, необходимая для получения заданного октанового числа, напрямую зависит от типа катализатора.

Избирательность катализатора можно определить как количество желаемого продукта, которое можно получить из данного сырья. Избирательность носит относитель-

ный характер. При равных рабочих условиях и свойствах сырья наибольшую избирательность имеет тот катализатор, который в случае производства моторных топлив дает наибольший выход реформата с заданным октановым числом, а в случае производства БТК — наибольший выход соответствующих индивидуальных ароматических углеводородов.

### Активность и стабильность катализатора

Активность — это способность катализатора стимулировать требуемую реакцию в смысле влияния на ее скорость, удельную скорость переработки или на температуру реакции. Активность также носит сравнительный характер. В случае производства моторных топлив активность выражается как температура, требуемая для получения реформата с заданным октановым числом при данных объемной (массовой) скорости и давлении. Более активный катализатор способен давать реформат с требуемым октановым числом при более низкой температуре.

Стабильность активности представляет собой меру скорости деактивации катализатора. При риформинге с периодической регенерацией стабильность показывает, насколько долго может работать катализатор между регенерациями. При платформинге с непрерывной регенерацией стабильность является показателем того, сколько кокса образуется в процессе переработки данного сырья при данной жесткости условий, что, в свою очередь, определяет пропускную способность секции регенерации катализатора.

## НЕПРЕРЫВНЫЙ ПРОЦЕСС ПЛАТФОРМИНГА

За годы, прошедшие со времени изобретения процесса платформинга, постоянно росла потребность в высокооктановых компонентах смешения бензинов и ароматических углеводородах для нефтехимических производств. Растущий рыночный спрос требовал эксплуатации установок платформинга во всё более жестких условиях. Наконец наступил момент, когда совершенствование катализаторов и процесса не могло далее продолжаться. Необходимость регенерации катализатора через всё более и более короткие промежутки времени стала серьезным ограничением для установок *SR*-платформинга. В целях преодоления этого ограничения *UOP* разработала процесс *CCR*-платформинга. На установке *CCR* частично закоксованный катализатор непрерывно заменяется восстановленным во внешнем регенераторе (в секции непрерывной регенерации), чтобы удерживать среднюю закоксованность катализатора на низком уровне. Таким образом, можно непрерывно поддерживать высокую избирательность и активность катализатора в значительно более жестких условиях, чем на установке со стационарным слоем. К примеру, установка *SR*-платформинга работает в условиях, при которых на катализаторе в течение цикла (от 6 до 18 мес.) непрерывно нарастает кокс, а по достижении конца цикла установка останавливается для регенерации катализатора. При этом в течение цикла выход продуктов падает. Напротив, в современных установках *CCR* весь объем катализатора полностью регенерируется примерно за три дня, а выход остается на постоянном уровне, характерном для свежего катализатора.

Технологическая схема процесса *CCR*-платформинга содержит множество технических новшеств. При большой пропускной способности некоторые из них находят применение во многих новых установках *SR*-платформинга. Такая их конструкция облегчает переход от периодической регенерации к непрерывной, если впоследствии установка будет реконструироваться в целях удовлетворения будущих производственных нужд.

## Система перемещения катализатора

В обычных установках *SR*-реакторы монтируются параллельно, бок о бок. В установке *CCR* применяется патентованная вертикальная компоновка реакторов. Расположение реакторов друг над другом обеспечивает компактность установки и уменьшает занимаемую ею площадь. Катализатор самотеком перемещается из реактора в реактор, что упрощает его транспортировку и уменьшает истирание. Упрощенная транспортировка катализатора выгодно отличается от других технологий риформинга, применяющих параллельную компоновку реакторов, которая требует пневматического подъема катализатора из основания одного реактора на верх следующего. В отличие от них, при вертикальной компоновке реакторов катализатор требуется поднимать лишь дважды за цикл: из основания реакторного блока на верх регенератора и из основания регенератора на верх реакторного блока. Перемещение катализатора не требует вмешательства оператора. Расчетные скорости перемещения катализатора составляют, в зависимости от пропускной способности и жесткости условий процесса платформинга, от 200 до 6000 фунт/ч (91 до 2721 кг/ч).

## Система непрерывной регенерации катализатора

Способность непрерывно регенерировать регулируемое количество катализатора — важнейшее нововведение в установке *CCR*-платформинга. Катализатор самотеком поступает из последнего реактора в соединенный с ним коллектор. Затем он сжатым азотом или водородом поднимается в бункер над регенератором. Проходя через регенератор, катализатор восстанавливается, после чего возвращается на верх реакторного блока способом, аналогичным применяемому для перемещения из реактора в регенератор. Таким образом, в реакторы непрерывно поступает восстановленный катализатор, а выход продуктов поддерживается на постоянном уровне, характерном для свежего катализатора.

Регенерационную и реакторную секции можно легко изолировать друг от друга, если нужно остановить регенератор для обследования или обслуживания без прерывания работы всей установки.

В конструкцию секции регенерации непрерывно вносятся улучшения. В дополнение к атмосферным и герметизированным регенераторам, в 1995 г. *UOP* представила регенератор *CycleMax*, который при меньших капитальных затратах сочетает в себе новаторские решения с наилучшими особенностями предыдущих конструкций.

## Малый перепад давлений

Для экономически эффективной работы при низких давлениях важно, чтобы перепад давлений в реакторной секции был минимальным. При малом перепаде уменьшается давление, которое должен развивать газовый компрессор, и потребляемая им мощность. Результат — меньший расход энергоносителей. Затраты даже на 1 фунт/дюйм<sup>2</sup> (0,07 кг/см<sup>2</sup>) прироста перепада давлений весьма велики. Минимальный перепад давлений также позволяет работать при наименьшем возможном среднем реакторном давлении, что увеличивает выход риформата и водорода.

Для снижения перепада давлений в контуре установки *UOP* использует различное специальное оборудование. Для максимизации теплового КПД и минимизации перепада давлений применяются вертикальные теплообменники комбинированного сырья и потока продуктов либо новые пластинчатые теплообменники *PACKINOX*, появившиеся в 1990-х гг. Патентованная вертикальная компоновка реакторов, конструкция с подо-

гревателями прямого нагрева и малая занимаемая площадь способствуют дальнейшему снижению затрат на компримирование возвратного газа.

### Схемы извлечения продуктов

Разработано несколько новаторских схем для увеличения объема извлекаемого жидкого продукта и очистки газа сепаратора. Объем извлекаемого жидкого продукта важно увеличить в процессе с малым давлением, когда в результате переработки с повышенной избирательностью повышен выход продуктов  $C_{5+}$  и водорода. Это преимущество может быть легко потеряно, если после реакторной секции не установлена система извлечения продуктов. При низких рабочих давлениях снижается давление испарения в сепараторе. Поэтому при термодинамическом равновесии между паром и жидкостью вместе с первым уносится большее количество углеводородов  $C_4$ ,  $C_5$  и  $C_{6+}$ , что означает потерю ценных продуктов  $C_{5+}$  и ухудшение чистоты водорода. Во избежание этого разработано несколько схем улучшенного повторного контакта.

Одна из часто применяемых схем — повторный контакт паровой и жидкой фаз потока продуктов реактора. По этой схеме данный поток после охлаждения физически разделяется на пар и жидкость. Часть пара направляется в компрессор для использования в качестве циркулирующего газа. Оставшаяся часть, называемая *чистым газом сепаратора*, компримируется подпорным компрессором и поступает в адсорбер. Подаваемая туда же жидкость из сепаратора контактирует с чистым газом сепаратора при повышенном давлении, в результате чего увеличивается объем извлекаемой жидкости и очищается водород.

Другой метод предусматривает охлаждение чистого газа сепаратора. Чистый газ со стороны всасывания или нагнетания компрессора, в зависимости от необходимого давления в последующем оборудовании, охлаждают примерно до 41 °F (5 °C). Разделение пара и жидкости при низких температурах улучшает чистоту водорода и дает дополнительную жидкость, которую вместе с жидкостью из сепаратора низкого давления можно направить в стабилизационную колонну.

Разработаны патентованные системы еще более эффективного извлечения жидкого продукта. Одна из таких систем, предлагаемая *UOP* под названием *RECOVERY PLUS*, при минимальных эксплуатационных затратах улучшает выход жидкого продукта.

### Преимущества процесса CCR-платформинга

Как с экономической, так и с технологической точек зрения процесс CCR-платформинга обладает значительными преимуществами перед процессом SR.

- Установка CCR дает наибольший возможный выход продуктов, так как она способна работать при наименьших возможных давлениях. Катализатор установки SR, работающей при схожих условиях, полностью потерял бы активность через несколько суток работы. Напротив, установка CCR путем непрерывной регенерации катализатора легко справляется с высокой скоростью коксообразования. Процесс CCR-платформинга максимизирует выход как продуктов  $C_{5+}$ , так и водорода. Преимущество в приросте выхода  $C_{5+}$  при снижении реакторного давления иллюстрирует рис. 4.1.14, а на рис. 4.1.15 показано преимущество в выходе водорода.
- Для экономики риформинга важно также постоянство выхода. В процессе SR выход продуктов по мере закоксовывания катализатора непрерывно падает от начала к концу цикла. В процессе CCR-платформинга выход риформата, ароматических углеводородов и водорода остается постоянным. Это обстоятельство особенно важно для последующих потребителей, так как нестабильность выхода может привести

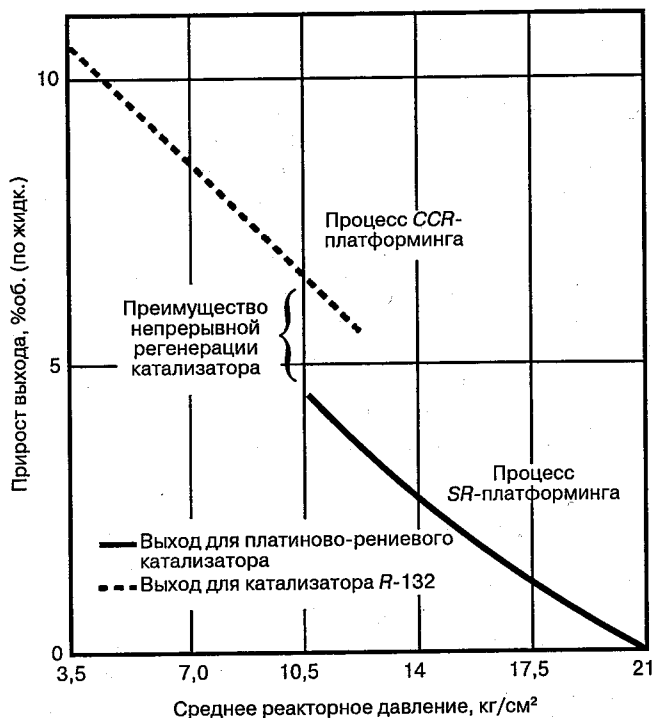


Рис. 4.1.14. Изменение выхода  $C_{5+}$  при снижении реакторного давления

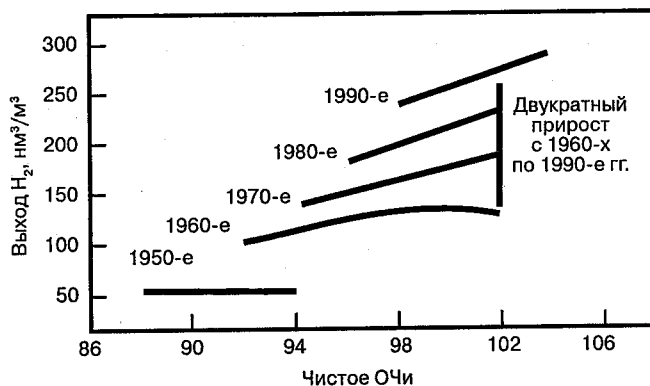


Рис. 4.1.15. Улучшение выхода водорода (1950-е гг. — платиновый катализатор; 1960-е гг. — платиново-рениевый катализатор; 1970-е гг. — процесс с непрерывной регенерацией; 1990-е гг. — процесс с непрерывной регенерацией при низком давлении)

к тому, что их продукты перестанут отвечать техническим условиям. Постоянство выхода обеспечивает секция непрерывной регенерации, которая восстанавливает активность катализатора путем повторного диспергирования металлов и поддержания баланса хлоридов.

- Установки *CCR* имеют больший коэффициент пребывания в эксплуатации и способны справляться с ситуациями простоя без необходимости длительной остановки и существенной потери производительности. Например, при отказе компрессора или перебоях в снабжении сырьем в работе установок *SR* могут возникнуть существенные проблемы из-за повышенного содержания кокса, что неизбежно сокращает длительность цикла работы катализатора. Напротив, непрерывная регенерация катализатора на установке *CCR*-платформинга позволяет быстро возобновить нормальную работу. Независимая работа секций реактора и регенератора и отказоустойчивая конструкция установки *CCR* обеспечивают больший коэффициент пребывания в эксплуатации. По оценкам заказчиков, среднее время работы между плановыми остановками для капитального ремонта составляет 3,4 года.
- Так как катализатор восстанавливается вне реакторной секции, реактор выполняет лишь свою основную функцию предоставления каталитической среды для реакций риформинга. Поэтому он не подвергается воздействию агрессивных условий и менее склонен к коррозии и образованию отложений, чем реактор установки *SR*-платформинга.

## СРАВНЕНИЕ ДВУХ ПРИМЕРОВ ПРИМЕНЕНИЯ ПРОЦЕССА

Для наглядного сопоставления процессов платформинга — *CCR* и *SR* — ниже приведены два примера. Пропускная способность установок одна и та же, но установка *CCR* эксплуатируется в более жестких рабочих условиях и дает продукт с исследовательским октановым числом 102 против продукта установки *SR* с октановым числом 97. Примеры показывают явное эксплуатационное преимущество процесса *CCR*-процесса. Тем не менее *UOP* продолжает лицензировать установки *SR*-платформинга, так как технические условия на бензин в разных регионах мира варьируются. Некоторые НПЗ предпочитают менее дорогостоящие установки *SR*, если они удовлетворяют текущим требованиям к октановому числу. В будущем, когда возникнет необходимость в дальнейшем повышении октанового числа бензина, количества водорода либо увеличении пропускной способности, их можно будет реконструировать и встраивать в установки с непрерывной регенерацией.

### Рабочие условия

В табл. 4.1.2 сравниваются рабочие условия на установках платформинга *SR* и *CCR*. Установка *CCR* работает в более жестких условиях и с меньшим суммарным количеством катализатора в реакторах. Кроме того, режим ее работы непрерывен в отличие от 12-месячного рабочего цикла установки *SR*-платформинга.

### Выход и свойства продуктов

В табл. 4.1.3 демонстрируется существенное преимущество установки *CCR* над установкой *SR* в выходе продуктов при рабочих условиях, отраженных в табл. 4.1.2. *CCR*-платформинг дает значительно больший выход водорода высокой чистоты. Выход продуктов  $C_{3+}$  по жидкому объему для обеих установок примерно одинаков ввиду работы *CCR* в более жестких условиях. Однако риформат, произведенный установкой *CCR*, ценнее риформата установки *SR*. С учетом большего октанового числа продукта и более высокого коэффициента пребывания в эксплуатации, установка *CCR* производит на 80 млн октанобаррелей (или 11,4 млн октано-тонн) в год больше, чем установка *SR*-платформинга.



Таблица 4.1.2. Сравнительные рабочие условия на установках CCR и SR

Режим работы	SR	CCR
Тип катализатора	R-56	R-134
Скорость подачи сырья, барр./сут (т/сут)	20 000 (2351)	20 000 (2351)
Объемная скорость подачи сырья, ч <sup>-1</sup>	Базовая	Базовая × 1,8
Соотношение H <sub>2</sub> /HC	Базовое	Базовое × 1,5
Чистое ОЧи	97	102
Реакторное давление, фунт/дюйм <sup>2</sup> (кПа)	Базовое	Базовое — 150 (1035)
Давление в сепараторе, фунт/дюйм <sup>2</sup> (кПа)	Базовое	Базовое — 145 (1000)
Длительность цикла, мес.	12	Непрерывный

Таблица 4.1.3. Сравнительный выход продуктов установок платформинга CCR и SR

	SR	CCR	Прирост
Выход водорода в н. у., фут <sup>3</sup> /барр. (м <sup>3</sup> на барр.)	1085 (30,4)	1709,0 (47,8)	+624,0 (17,4)
Чистота водорода, %мольн.	80	92,6	+12,6
Выход C <sub>5+</sub> , %об. (по жидк.)	79,3	79,4	+0,1
Выход C <sub>5+</sub> , %масс.	85,2	88,2	+3
Выход в октано-баррелях, 10 <sup>6</sup> барр./г.	513	583	+80
Выход в октано-тоннах, 10 <sup>6</sup> т/г.	64,9	76,3	+11,4

Примечание: выход в октано-баррелях (октано-тоннах) — это произведение выхода риформата в баррелях (тоннах) за сутки на октановое число и число суток эксплуатации в году.

### Экономические показатели

В табл. 4.1.4 приведена сметная стоимость сооружения установок. Расчет сметной стоимости производился в пределах границ установок для IV кв. 1995 г. исходя из того, что установки сооружаются на побережье Мексиканского залива в США согласно стандартам UOP. Сооружение установки CCR-платформинга обходится дороже, чем SR. Большая часть разницы в себестоимости обусловлена секцией непрерывной регенерации. Выбор режима платформинга зависит от располагаемого капитала и требуемой жесткости условий работы. Как правило, границей выбора между установками SR и CCR является чистое ОЧи, равное 98. В некоторых регионах мира этого вполне достаточно для удовлетворения местных технических условий на бензины. Многие новые установки SR-платформинга сооружаются с вертикальной компоновкой реакторов и гибкостью, позволяющей впоследствии встраивать их в установки CCR. Таким образом, стоимость секции непрерывной регенерации распределяется на достаточно длинный период, и часть прибыли, поступающей от эксплуатации установки SR, можно направить на ее финансирование.

Однако для удовлетворения требований к бензинам во многих других регионах или для производства ароматических углеводородов требуется жесткость, обеспечивающая чистое исследовательское октановое число выше 98. Более того, типичная жесткость условий при производстве ароматических углеводородов соответствует октановому числу от 104 до 106. Поэтому в таких случаях процесс CCR-платформинга — единственно возможный вариант работы. Как правило, повышенные выход и октановое число (то есть больший выход более ценного продукта), а также коэффициент пре-

бывания в эксплуатации и эксплуатационная гибкость быстро окупают разницу в себестоимости.

В табл. 4.1.5 представлен расчетный расход энергоносителей. Расчет произведен в предположении, что установки работают при 100%-ной проектной пропускной способности в среднегодовых условиях.

**Таблица 4.1.4.** Сметная стоимость сооружения установок

Показатель	Стоимость, млн долл.	
	SR	CCR
Сметная стоимость сооружения	33	48,3
Стоимость подложки катализатора	0,9	1,1
Стоимость платины катализатора	2,5	1,5

**Таблица 4.1.5.** Расход энергоносителей

	SR	CCR
Электроэнергия, кВт·ч	246	6142
Топливо, 10 <sup>6</sup> БТЕ* (млн ккал)	175 (44,1)	220 (55,4)
Охлаждающая вода, галлон/мин (м <sup>3</sup> /ч)	1290 (293)	2350 (534)
Выработка пара высокого давления**, тыс. фунтов в час (т·ч)	14 (6,3)	21 (9,5)
Питательная вода котла, тыс. фунтов в час (т·ч)	36,5 (16,6)	47,6 (21,6)
Возврат конденсата**, тыс. фунтов в час (т·ч)	19 (8,6)	24,4 (11,1)

\* Британских тепловых единиц.

\*\* Экспорт для потребления за пределами границ установки.

Концепция проектирования *UOP* заключается в минимальном расходе энергоносителей и максимальном энергосбережении в пределах экономических ограничений. Расход энергоносителей на установке *CCR*-платформинга выше вследствие наличия регенератора, работы при более низком давлении и более сложной схемы повторного контакта. Ожидаемые доходы и затраты для установок *SR* и *CCR* приведены в табл. 4.1.6 и обобщены в табл. 4.1.7. Применяемая *UOP* терминология соответствует стандартным определениям. Для большей ясности в табл. 4.1.8 приведены определения экономических показателей.

Экономические показатели, приведенные в табл. 4.1.6 и 4.1.7, благоприятны для обоих режимов работы. Срок окупаемости для обеих установок составляет меньше двух лет. Однако показатели процесса *CCR*-платформинга лучше, что является прямым результатом разницы в жесткости условий и гибкости режимов эксплуатации. Установка *CCR* производит более ценный риформат с октановым числом 102 (по цене 24,60 долл./барр.) по сравнению с риформатом установки *SR* с октановым числом 97 (по цене 23,00 долл./барр.). Время пребывания в эксплуатации для установки *CCR* составляет 8640 ч/г. по сравнению с 8000 ч/г. для *SR*. Хотя затраты на энергоносители для *CCR*-платформинга выше, они компенсируются приростом в количестве и качестве продукта, о чём свидетельствуют величины налогооблагаемого дохода и рентабельности до налогообложения.

Таблица 4.1.6. Экономика эксплуатации установок платформинга

	Стоимость эксплуатации, долл./сут	
	SR	CCR
<i>Стоимость продукции</i>		
Продукты C <sub>5+</sub> , 23 долл./барр. для SR и 24,60 долл./барр. для CCR*	358 640*	392 790
H <sub>2</sub> , 0,34 долл./фунт**	38 990	61 585
СНГ, 14 долл./фунт	7155	11 380
Топливный газ, 0,05 долл./фунт	30 860	11 220
Общая стоимость продукции	435 645	476 975
Общая стоимость продукции, млн долл./г.	145	172
Число суток эксплуатации за год	333	360
<i>Эксплуатационные затраты</i>		
Стоимость сырья, 18,50 долл./барр.	370 000	370 000
Затраты на энергоносители:		
электроэнергия, 5 центов за кВт·ч	300	7370
топливо, 2,10 долл. за 10 <sup>6</sup> БТЕ	8820	11 090
охлаждающая вода, 0,10 долл. за 1000 галлонов***	190	340
питательная вода котлов, 0,40 долл. за 1000 фунтов	350	460
возврат конденсата, 0,40 долл. за 1000 фунтов	(+)180	(+)235
производство пара, 3,45 долл. за 1000 фунтов	(+)1140	(+)1740
Суммарные затраты	378 340	387 285
Суммарные затраты, млн. долл./г.	126	139

\* При чистом ОЧи соответственно 97 и 102.

\*\* 1 фунт равен 0,454 кг.

\*\*\* 1 галлон США равен 3,785 л.

Таблица 4.1.7. Экономические показатели

	SR	CCR
Валовая стоимость основного продукта*, млн долл./г.	120	141
Стоимость сырья** за вычетом стоимости побочных продуктов***, млн долл./г.	98	103
Затраты на расходные материалы†, млн долл./г.	0,3	0,75
Затраты на энергоносители**, млн долл./г.	2,8	6,2
Суммарные фиксированные затраты‡, млн долл./г.	5,5	6,5
Амортизационные отчисления, млн долл./г.	3,5	5,2
Чистая себестоимость производства, млн долл./г.	110	122
Налогооблагаемый доход, млн долл./г.	10	20
Рентабельность до налогообложения, %	30	41
Период окупаемости (в валовом исчислении), лет	1,5	1,3

\* Основной продукт — октано-баррели риформата.

\*\* Переменные затраты.

\*\*\* К побочным продуктам относятся СНГ, водород и топливный газ.

† Включают затраты на добавление катализатора и платины вследствие истирания и уноса с продуктом.

‡ Включают затраты на оплату труда, на обслуживание, накладные расходы и капитальные затраты.

Таблица 4.1.8. Терминология, применяемая UOP при экономическом анализе

Термин	Определение
<i>Валовой доход</i>	Чистые поступления без учета капитальных и эксплуатационных затрат
<i>Переменные затраты</i>	Часть себестоимости, прямо зависящая от объема производства
<i>Фиксированные затраты</i>	Постоянная часть себестоимости, не зависящая от объема производства
<i>Валовая прибыль</i>	Совокупный чистый доход до налогообложения (доход от продукции за вычетом себестоимости производства)
<i>Амортизационные отчисления</i>	Отчисления на износ и амортизацию, зависящие от капитальных затрат
<i>Чистая себестоимость производства</i>	Общая сумма производственных затрат, включая амортизационные отчисления
<i>Налогооблагаемая прибыль</i>	Часть прибыли, подлежащая обложению налогом
<i>Рентабельность до налогообложения</i>	Упрощенное представление ожидаемой годовой прибыли на каждый вложенный доллар. Выражается в виде отношения прибыли до налогообложения к общему объему капиталовложений без учета сложных процентов

## ОПЫТ ПРОМЫШЛЕННОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ UOP

UOP построила свыше 730 установок платформинга (SR и CCR) по всему миру суммарной пропускной способностью более 9,1 млн барр. сырья в сутки. При пропускной способности от 150 до 60 000 барр./сут эти установки перерабатывают широкий ассортимент сырья — от бензольно-толуольных, а также бедных широких бензиновых фракций ближневосточной нефти до богатых бензиновых фракций нефти США и Африки и крекированного сырья. При широкой номенклатуре применяемых катализаторов ОЧ изменяются от 93 до 108.

Процесс CCR-платформинга компании UOP — наиболее успешный из когда-либо предлагавшихся в сфере риформинга. По состоянию на июль 2002 г. непревзойденный опыт промышленной эксплуатации UOP включал в себя:

- 171 установку CCR-платформинга, действующую по всему миру;
- 52 установки, работающие при современном уровне реакторного давления 75 фунт/дюйм<sup>2</sup> (5,273 кг/см<sup>2</sup>);
- 82 установки, работающие при реакторном давлении 100 фунт/дюйм<sup>2</sup> (7 кг/см<sup>2</sup>) или ниже;
- суммарную пропускную способность установок CCR-платформинга в 4 млн барр. сырья в сутки;
- тот факт, что 99,5% пущенных в эксплуатацию установок продолжает в настоящее время работать;
- 31 установку CCR, находящуюся на различных стадиях проектирования и сооружения.

## ПРОЦЕСС RZ-ПЛАТФОРМИНГА

*RZ*-платформинг — последняя разработка *UOP* в составе многочисленных усовершенствований процесса риформинга. Процесс основан на катализаторе нового типа под названием *RZ-100*. Это активированный платиной цеолитный катализатор, который дает наибольший достижимый выход бензола и толуола из бензиновых фракций. Процесс *RZ* идеально подходит для производства ароматических углеводородов, особенно когда требуются большие количества бензола. Способность процесса *RZ* перерабатывать легкое парафинистое сырьё и его гибкость при переработке бензиновых фракций прямой перегонки обеспечивают множество вариантов как улучшения производства ароматических углеводородов, так и снабжения предприятия необходимым водородом.

### Химия процесса и катализатор

Задача бензольно-толуольной установки риформинга — эффективное превращение парафинов и нафтенов в ароматические углеводороды при наименьшем раскрытии нафтеновых колец и крекинге парафина. Реакции крекинга приводят к образованию нежелательных легких газов за счет снижения выхода бензола, толуола и водорода.

При производстве ароматических углеводородов поведение катализатора *RZ-100* существенно отличается от катализаторов обычного риформинга. Избирательность *RZ*-платформинга к толуолу и бензолу примерно в 2 и (соответственно) 4 раза выше, чем избирательность предшествующих современных катализаторов риформинга. На рис. 4.1.16 демонстрируются различия в выходе ароматических углеводородов в зависимости от углеродного числа парафинов сырья.

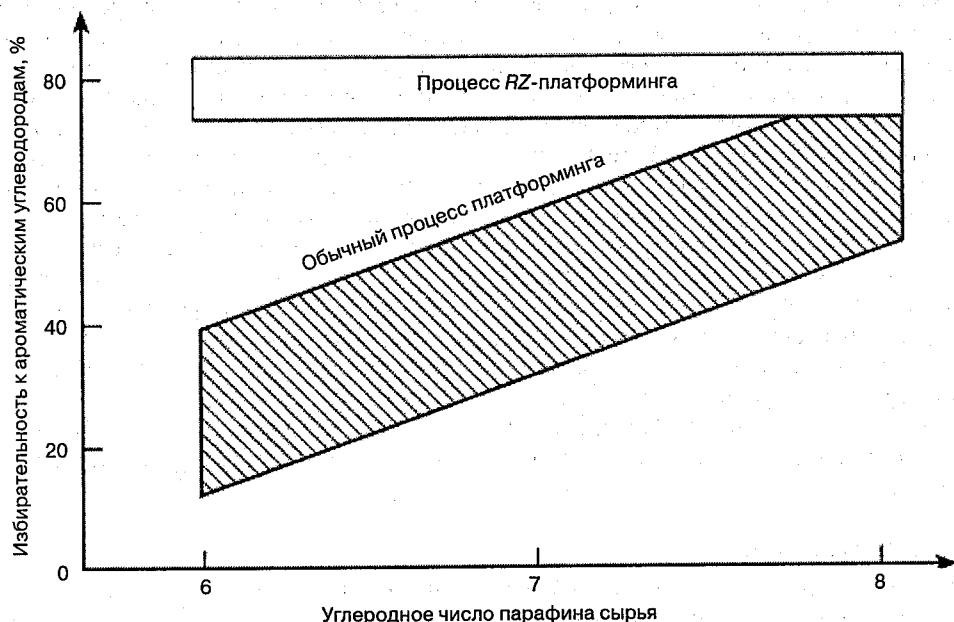


Рис. 4.1.16. Различия в выходе ароматических углеводородов в процессе *RZ* и в обычном процессе платформинга

Избирательность катализатора RZ-100 к бензолу и толуолу достигается циклизацией парафинов, которая катализируется платиной, в отличие от преимущественно кислотной катализации при обычном риформинге. Отсутствие кислотных центров позволяет получать ароматические углеводороды без значительного выхода легких побочных продуктов в результате крекинга.

Несмотря на существенные различия в механизме реакций и избирательности к ароматическим углеводородам, катализатор RZ-100 работает аналогично катализаторам обычного риформинга в неподвижном слое. Длительность цикла работы прессованного катализатора составляет от 6 мес. до одного года. В течение цикла температуру постепенно поднимают, чтобы по мере деактивации катализатора сохранить выход бензола и толуола. Цикл прерывают при достижении предельной температуры или остановке других установок НПЗ, когда возникает удобный случай для регенерации катализатора RZ-100. После регенерации работоспособность катализатора восстанавливается до той, которую он имел в предыдущем цикле.

### Описание процесса

Схема процесса RZ-платформинга похожа на схемы других модификаций процесса, если не считать того, что большая глубина превращения углеводородов  $C_6$  и  $C_7$  сопровождается большей теплотой реакций. Если необходим максимальный выход бензола и толуола, обычно применяют пятиреакторную схему. Упрощенная технологическая схема процесса показана на рис. 4.1.17. Перерабатываемые бензиновые фракции смешиваются с циркулирующим водородом и подогреваются путем теплообмена с потоком из последнего реактора. Затем температуру комбинированного сырья поднимают до температуры реакции подогревателем прямого нагрева, после чего сырьё подается в первый реактор. Адиабатические радиально-поточные реакторы расположены по обычной параллельной схеме (бок о бок). Ввиду эндотермической природы большинства реакций между реакторами предусмотрены печи для нагревания циркулирующего потока до температуры реакции. Дымовой газ печей используется для выработки пара высокого давления, но возможны и другие варианты тепловой интеграции. Поток из последнего реактора передает тепло комбинированному сырью, охлаждается и поступает в сепаратор для разделения на паровую и жидкую фазы. Паровая фаза обогащена водородом; часть пара компримируется и возвращается в реакторы. Обогащенный водородом чистый газ компримируется и вместе с жидкой фазой сепаратора подается в секцию извлечения продуктов. Жидкость из этой секции поступает в стабилизационную колонну, где от ароматического продукта  $C_{6+}$  отделяются легкие насыщенные углеводороды. Так как цеолитные катализаторы более чувствительны к отравлению серой, чем обычные катализаторы платформинга, предусмотрена система улавливания серы, снижающая ее концентрацию до уровня ниже 0,1 г/т.

С течением времени RZ-100 теряет активность и нуждается в регенерации. Типичная длительность цикла составляет от 8 до 12 мес. Катализатор регенерируется вне границ установки.

### Процесс Performance

Хотя CCR-платформинг является наиболее эффективным процессом при производстве ксилолов из более тяжелых бензиновых фракций, глубина превращения парафинов  $C_6$  и  $C_7$  в ароматические углеводороды обычно бывает меньше 50% даже при низких давлениях. Катализатор RZ-100 показывает высокую избирательность к ароматическим угле-

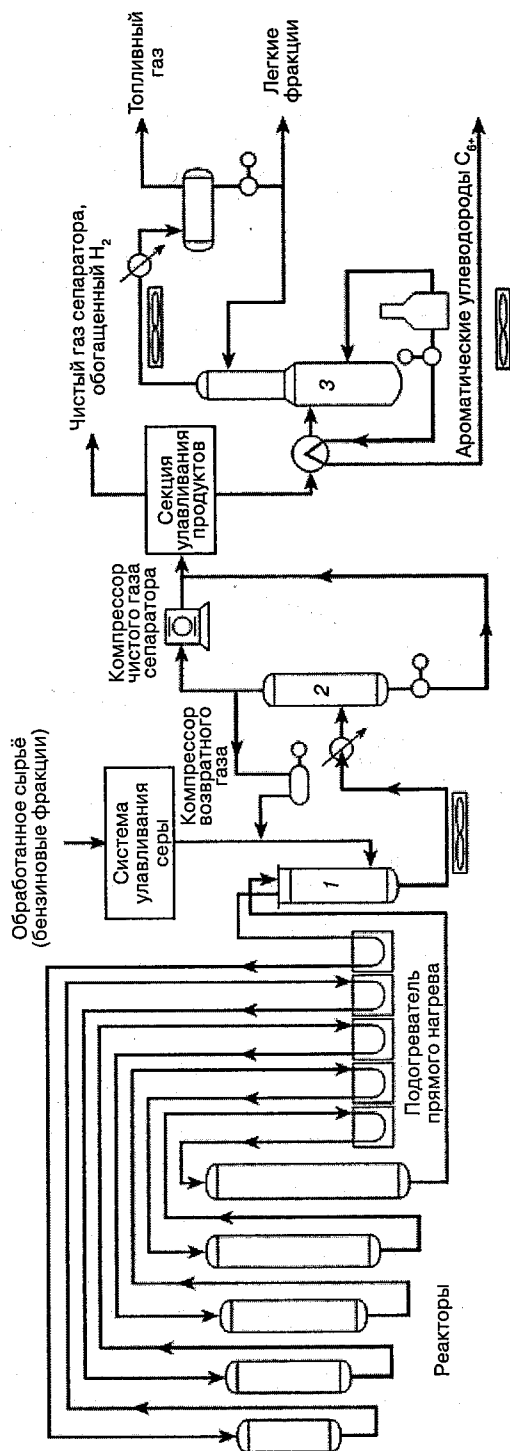


Рис. 4.1.17. Технологическая схема установки RZ-платформинга: 1 — теплообменник для подогрева комбинированного сырья; 2 — сепаратор; 3 — стабилизационная колонна

водородам даже при переработке наиболее трудных парафиновых компонентов сырья  $C_6$  и  $C_7$ .

Преимущества катализатора *RZ-100* в избирательности и выходе демонстрируют данные опытной установки, которая перерабатывала рафинат, состоящий преимущественно из парафинов  $C_6$  и  $C_7$ . Объемная скорость подачи сырья и давление поддерживались на постоянном уровне, а реакторную температуру изменяли в целях получения различной глубины превращения. Схема на рис. 4.1.18 показывает, что при данной глубине превращения парафинов катализатор *RZ-100* дает на 25 %масс. больше ароматических углеводородов. Так как в ароматические углеводороды избирательно преобразуется больше легких парафинов, на другие реакции, такие как крекинг, расходуется меньше водорода. При испытаниях на опытной установке катализатор *RZ-100* давал вдвое больший выход водорода, чем катализатор процесса *CCR*.

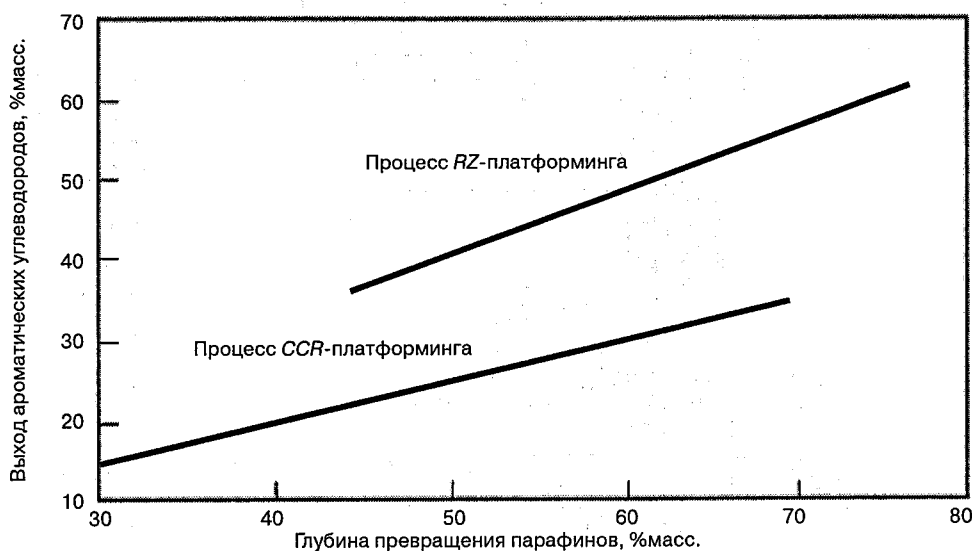
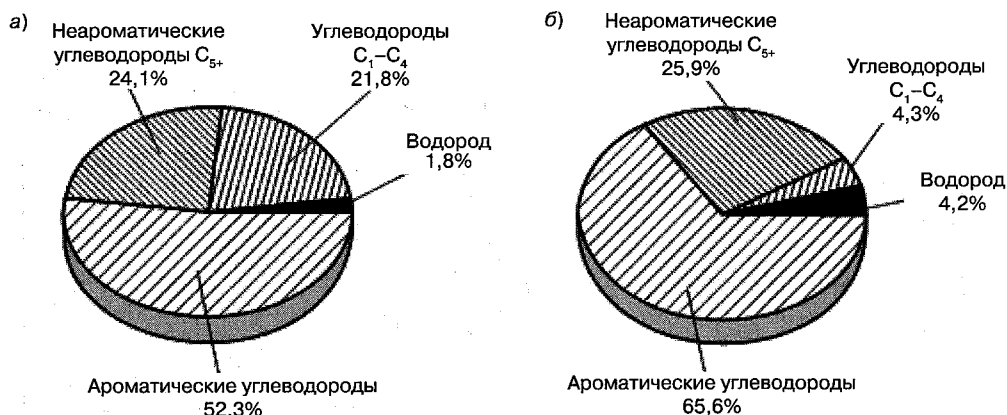


Рис. 4.1.18. Выход ароматических углеводородов из рафината

## Сырьё

Установка *RZ-платформинга* может перерабатывать различное сырьё — от рафината экстракционной установки до бензиновых фракций, богатых БТК. Эффективным применением катализатора *RZ-100* является производство ароматических углеводородов и водорода из легкого парафинистого сырья, такого как бензольно-толуольный рафинат. Его можно также применять параллельно второй установке риформинга (*SR* или *CCR*) для оптимизации выхода желательных ароматических углеводородов путем переработки различных фракций гидроочищенного сырья. В таких случаях на обычной установке риформинга перерабатывают более тяжелые фракции сырья, чтобы использовать ее способность давать хороший выход ксилолов. Легкие бензиновые фракции, богатые компонентами  $C_6$  и  $C_7$ , можно направлять в установку *RZ-платформинга*, обладающую наибольшей избирательностью к преобразованию легких парафинов в бензол и толуол. На рис. 4.1.19 показаны сравнительные выходы продуктов при переработке легких бензиновых фракций.





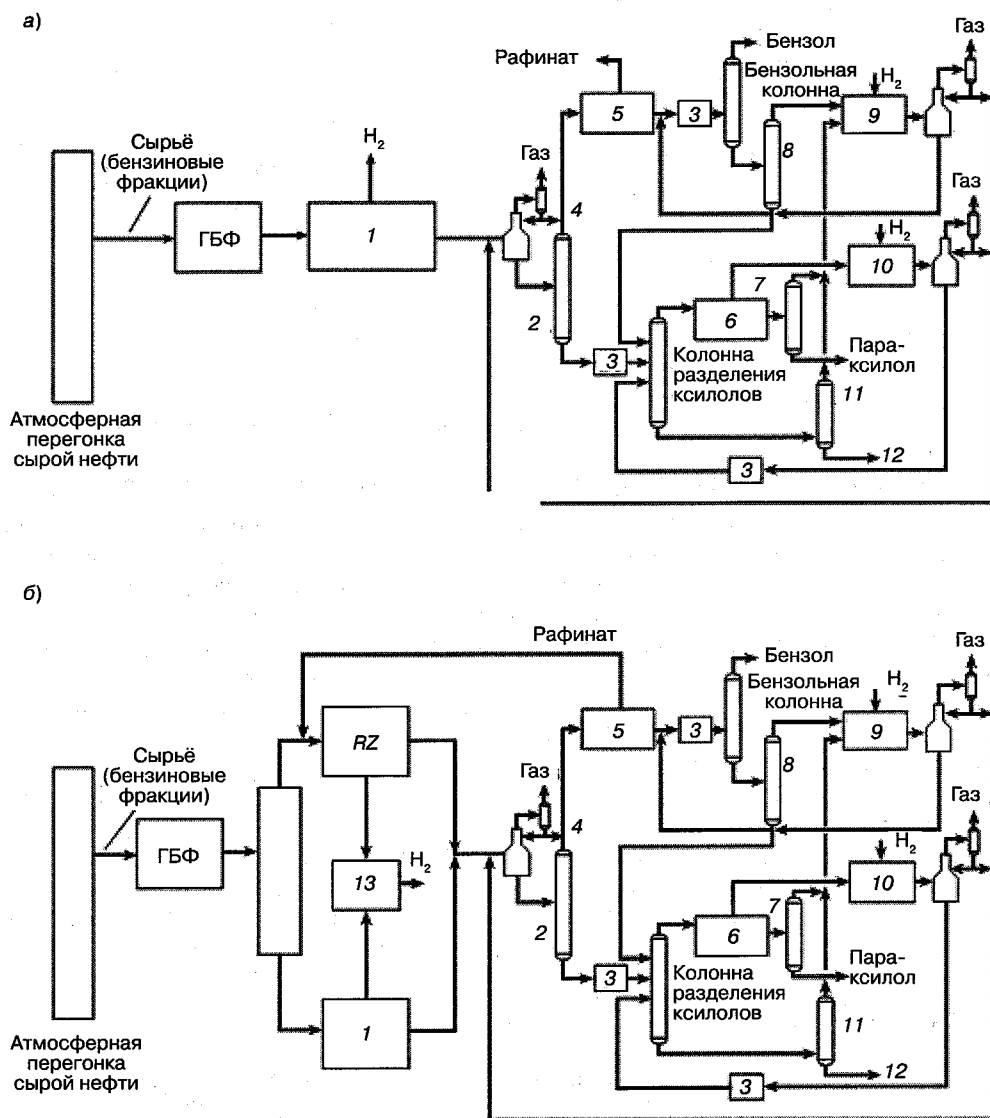
**Рис. 4.1.19.** Различия в выходе продуктов при переработке легких бензиновых фракций: а — обычная установка с периодической регенерацией; б — установка RZ-платформинга

### Применение в комплексах по производству ароматических углеводородов

Современные нефтехимические комплексы производят широкий ряд ароматических продуктов, в том числе бензол, толуол, этилбензол, изомеры ксилола и различные высококипящие ароматические компоненты. Сырьем для таких комплексов обычно служат бензиновые фракции, содержащие компоненты с углеродным числом от 6 до 11. Сырьё подается на установку риформинга, работающую при высокой жесткости (CCR), которая производит ароматические соединения. Если желателен больший выход ароматических углеводородов, в особенности бензола, можно использовать установку RZ-платформинга (рис. 4.1.20). Бензиновые фракции сначала поступают в колонну предварительного фракционирования, которая разделяет компоненты  $C_6-C_7$  и  $C_{8+}$ ; первые подаются в установку RZ, а вторые — в обычную установку риформинга, работающую при высокой жесткости. При таком распределении каждый катализатор перерабатывает оптимальное для него сырьё. В табл. 4.1.9 приводится сравнение общего выхода продуктов комплекса с установкой RZ-платформинга и без нее при переработке обычных бензиновых фракций. Кроме того, возможен вариант с возвратом экстракционного рафината на установку RZ в целях получения дополнительного выхода ароматических углеводородов.

**Таблица 4.1.9.** Сравнение общего выхода продуктов, %масс.

	Обычная установка CCR-платформинга	Разделение потока сырья в установки платформинга CCR и RZ
Водород	2,91	4,46
Газ	12,23	14,31
СНГ	8,68	5,80
Рафинат	15,24	0,00
Бензол	15,93	29,38
Параксилол	38,82	39,93
Тяжелые фракции	6,07	6,13
Бензиновые фракции	100,00	100,00



**Рис. 4.1.20.** Применение установок платформинга CCR и RZ в составе комплекса по производству ароматических углеводородов: а — случай применения только CCR; б — случай с разделением потока сырья; 1 — установка CCR-платформинга; 2 — колонна разделения реформата; 3 — колонна обработки глиной; 4 — жидкость; 5 — установка Sulfolane; 6 — установка Parex; 7 — финишная колонна (колонна отделения параксилола); 8 — толуолевая колонна; 9 — установка Tataray; 10 — установка Isomar; 11 — ароматические углеводороды  $C_9$ ; 12 — ароматические углеводороды  $C_{10+}$ ; 13 — циркулирующий водород

### Экономические показатели

В табл. 4.1.10 приведены данные по капиталовложениям и расходу энергоносителей для установки *RZ* с пропускной способностью 20 000 барр./сут (860 000 т/г.), перерабатывающей легкие бензиновые фракции в бензол и толуол для подачи в качестве сырья в комплекс по производству ароматических углеводородов.

Таблица 4.1.10. Экономические показатели установки *RZ*

Показатель	Значение
Сметная стоимость сооружения в пределах границ установки, млн долл.	46,2
Расход энергоносителей:	
электроэнергия, кВт	6500
топливо, 10 <sup>6</sup> ккал/ч	82
охлаждающая вода, м <sup>3</sup> /ч	700
производство пара высокого давления, т/ч	5
потребление пара промежуточного давления, т/ч	20
потребление питательной воды котла, т/ч	28
производство конденсата, т/ч	43

### Опыт промышленной эксплуатации

Первую установку *RZ*-платформинга *UOP* ввела в эксплуатацию в августе 1998 г. Активность, избирательность и стабильность катализатора *RZ-100* продолжают отвечать всем ожиданиям. Процесс *RZ*-платформинга использует опыт промышленной эксплуатации всех предыдущих процессов платформинга *UOP*.



## **Часть V**

# **ДЕГИДРИРОВАНИЕ**



# Глава 5.1

## ПРОЦЕСС *OLEFLEX* КОМПАНИИ *UOP* ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ЛЕГКИХ ОЛЕФИНОВ

Джозеф Грегор и Дэниел Уэй  
*UOP LLC*  
Des Plaines, Illinois

### ВВЕДЕНИЕ

Процесс *Olefex* компании *UOP* — это технология каталитического дегидрирования для получения легких олефинов из их соответствующих парафинов. Установка *Olefex* способна дегидрировать пропан, изобутан, *n*-бутан или изопентан отдельно или в составе смесей, состоящих из этих углеводородов с двумя последовательными углеродными числами. Промышленная эксплуатация процесса началась в 1990 г.; по состоянию на 2002 г. установки *Olefex* производили по всему миру в общей сложности более 1,25 млн т пропилена и свыше 2,8 млн т изобутилена в год.

### ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА

Установка процесса *Olefex* содержит следующие секции:

- реакторную;
- извлечения продуктов;
- регенерации катализатора.

#### Реакторная секция

Углеводородное сырьё смешивается с возвратным газом, обогащенным водородом (рис. 5.1.1). Комбинированное сырьё подогревается до температуры, требуемой на входе первого реактора, и с высокой избирательностью преобразуется в реакторах в моноолефины.

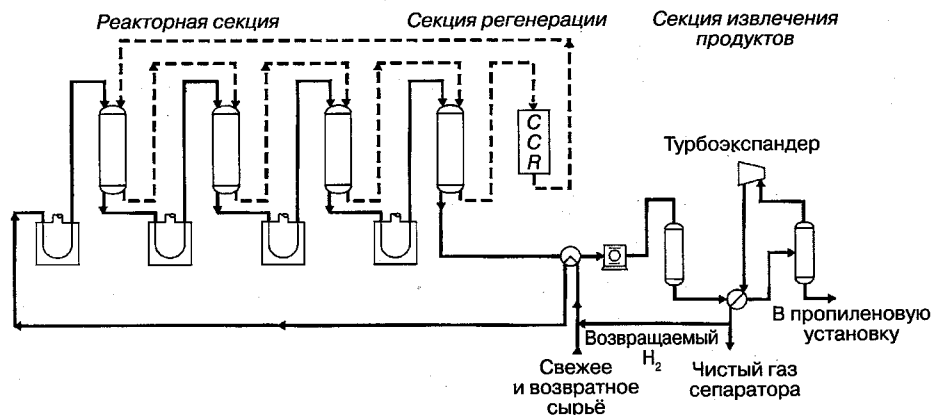


Рис. 5.1.1. Технологическая схема процесса *Olefex*

Реакторная секция состоит из нескольких радиально-поточных реакторов, входного и промежуточных подогревателей, а также теплообменника сырья и продуктов реакторов. На схеме показана установка с четырьмя реакторами, что типично для установки, перерабатывающей пропановое сырьё. Для дегидрирования бутана и изопентана, а также смесей  $C_3-C_4$  и  $C_4-C_5$  применяется схема с тремя реакторами.

Так как реакция эндотермична, предусмотрены промежуточные подогреватели, обеспечивающие необходимую для реакции превращения теплоту. Продукт выходит из последнего реактора, отдает теплоту шихте и направляется в секцию извлечения продуктов.

### Секция извлечения продуктов

На рис. 5.1.1 упрощенно показана и секция извлечения продуктов. Продукт реактора охлаждается, компримируется, осушается и подается в систему криогенного разделения. Осушающие установки выполняют две задачи: 1) удаляют остаточную влагу, образовавшуюся при регенерации катализатора; 2) удаляют сероводород. Обработанный продукт частично конденсируется в системе разделения охлаждением и поступает в сепаратор.

Из секции извлечения продуктов *Oleflex* выходят два вида продуктов: сепараторный газ и сепараторная жидкость. Газ из холодного сепаратора высокого давления расширяется и делится на два потока: возвратного и чистого газа. Извлекаемый чистый газ содержит от 90 до 93% водорода. Примеси в товарном водороде состоят в основном из метана и этана. Сепараторная жидкость, состоящая главным образом из олефина и непревращенного парафина, подвергается дальнейшей переработке.

### Секция регенерации катализатора

Секция регенерации (рис. 5.1.2) аналогична секции регенерации установки *CCR*-платформинга. Установка *CCR* выполняет следующие задачи:

- выжигание кокса с поверхности катализатора;
- повторное диспергирование платины;
- удаление излишней влаги;
- восстановление активности катализатора перед возвратом его в реакторы.

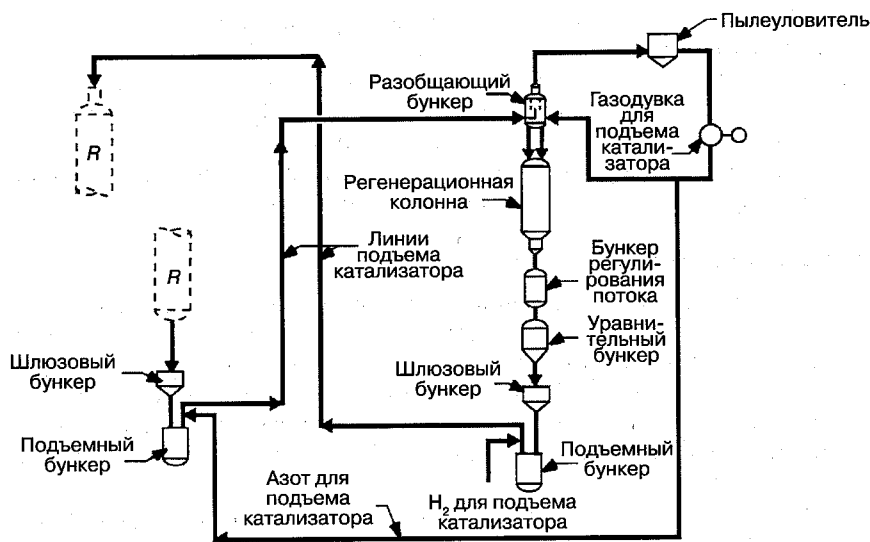
Медленно движущийся слой катализатора циркулирует по контуру, связывающему реакторы и регенератор. Период циркуляции по контуру можно регулировать в широких пределах; как правило, он составляет от 5 до 10 сут в зависимости от жесткости условий процесса *Oleflex* и необходимости регенерации. Работу секции регенерации можно временно приостановить, не прерывая процесс каталитического дегидрирования в реакторах и работу секции извлечения продуктов.

## УСТАНОВКИ ДЕГИДРИРОВАНИЯ

### Пропиленовая установка

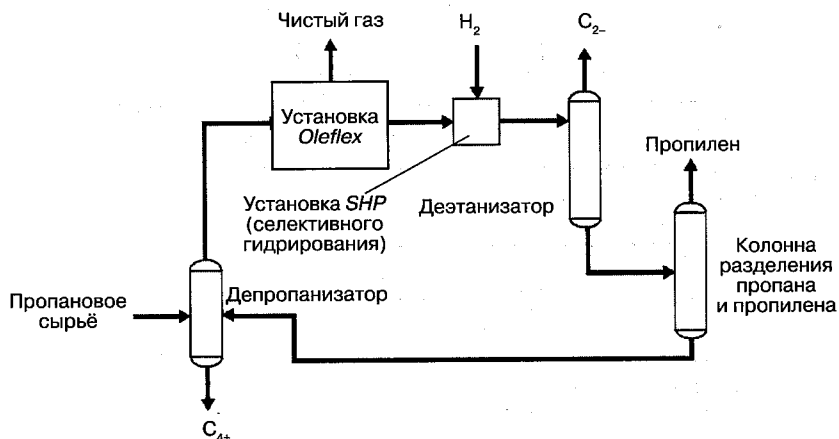
Установки *Oleflex* обычно работают во взаимодействии с фракционирующими колоннами и другими технологическими установками в составе предприятия (рис. 5.1.3). Обогащенный пропаном СНГ подается в депропанизатор, где от него отделяются бутаны и более тяжелые углеводороды. Затем верхний продукт депропанизатора поступает в установку *Oleflex*. Глубина превращения пропана при однократном прохождении составляет около 40%, что близко к равновесному значению, определяемому условиями



Рис. 5.1.2. Секция регенерации установки *Oleflex*

процесса *Oleflex*. Реакции превращения пропана примерно на 90% избирательны к пропилену и водороду; результирующая избирательность к пропилену превышает 85 %масс. В пропиленовой установке *Oleflex* образуется два вида продуктов: обогащенный водородом газообразный и обогащенный пропаном и пропиленом жидкий.

Остаточные количества метилацетилена и пропандиена удаляются из жидкого продукта *Oleflex* селективным гидрированием. Селективное гидрирование диолефинов и ацетиленов осуществляется посредством процесса *SHP* компании *Hüls*, который можно лицензировать через *UOP*. Процесс *SHP* селективно превращает диолефины и ацетилены в моноолефины, не насыщая при этом пропилен. Процесс протекает в жидкофазном реакторе. Суммарное содержание диолефинов и ацетиленов в товарном пропилене составляет меньше 5 г/т.

Рис. 5.1.3. Пропиленовая установка *Oleflex*

Этан и более легкие компоненты поступают на установку *Oleflex* в составе свежего сырья, а также образуются в ней в ходе побочных реакций. Эти легкие фракции удаляются в колонне деэтанизации. Нижний продукт деэтанизатора подается в колонну разделения пропана и пропилена. В виде верхнего продукта этой колонны отбирается пропилен высокой чистоты. Чистота пропилена в типичном случае колеблется от 99,5 до 99,9%. Непревращенный пропан концентрируется в нижнем продукте колонны разделения и возвращается в депропанизатор, а затем на установку *Oleflex*.

### Этерификационный комплекс

На рис. 5.1.4 показана схема типичного этерификационного комплекса для производства МТБЭ из бутанов и метанола. При той же схеме процессов можно производить этил-*трет*-бутиловый эфир (ЭТБЭ), заменив метанол на этанол. Для производства *трет*-амилметилового эфира (ТАМЭ) или *трет*-амилэтилового эфира (ТАЭЭ) в дополнение к промышленным бутанам или вместо них может использоваться изопентан. Схема комплекса по дегидрированию углеводородов  $C_3$  зависит от состава сырья и целей переработки.

В производстве МТБЭ участвуют три основных каталитических процесса:

- изомеризация парафинов с преобразованием *n*-бутана в изобутан;
- дегидрирование с преобразованием изобутана в изобутилен;
- этерификация с образованием МТБЭ через реакцию изобутилена с метанолом.

В колонну деизобутанизации подаются промышленные бутаны — смесь *n*-бутана и изобутана, получаемая из конденсата природного газа. Из этой колонны в виде верхнего продукта отбирается изобутан, в виде нижнего — пентан и более тяжелые компоненты, а в виде бокового погона — *n*-бутан для подачи в установки изомеризации парафинов.

Верхний продукт колонны деизобутанизации направляется в установку *Oleflex*. Глубина превращения изобутана за проход составляет около 50%. Реакции превращения изобутана примерно на 91% селективны по изобутилену и водороду. Селективность по пропилену составляет 88 %масс. В изобутиленовой установке *Oleflex* образуется два вида продуктов: обогащенный водородом газообразный и обогащенный изобутаном и изобутиленом жидкий.

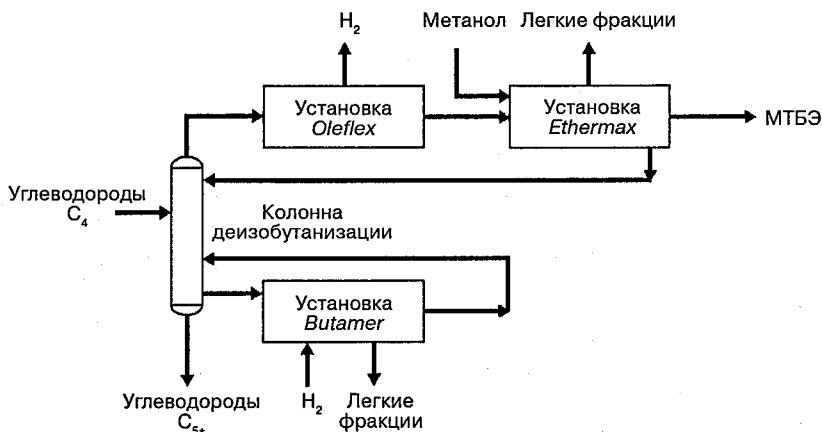


Рис. 5.1.4. Комплекс по производству МТБЭ

Жидкий продукт подается в установку этерификации, в которой при реакции метанола с изобутиленом образуется МТБЭ. Глубина превращения изобутилена превышает 99%, а селективность по МТБЭ — 99,5%. Для отделения пропана и более легких компонентов рафинат установки этерификации пропускается через депропанизатор. Нижний продукт депропанизатора затем осушается, насыщается и возвращается в колонну деизобутианизации.

## ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ПРОИЗВОДСТВА ПРОПИЛЕНА

Для иллюстрации экономических показателей процесса выбран завод, производящий 350 000 т/г. пропилена. Так как условия равновесия реакций дегидрирования более благоприятны для олефинов  $C_4$  и  $C_5$ , себестоимость производства единицы бутилена и амилена с учетом поправок на разницу в стоимости сырья оказывается более низкой. Исходные данные для экономических расчетов приведены в табл. 5.1.1. Данные основываются на преобладающих ценах в середине 2002 г. для североамериканского побережья Мексиканского залива; исходя из них можно показать, что рентабельность производства до налогообложения составляет около 24%.

Таблица 5.1.1. Стоимости энергоносителей, сырья и продукта, принятые для расчета

Показатель	Значение	
	в традиционных английских единицах	в метрических единицах
Стоимость энергоносителей:		
топливный газ	2,80 долл. за 1 млн БТЕ	11,10 долл. за 1 млн ккал
питательная вода котлов	0,45 долл. за 1 тыс. фунтов	1,00 долл. за 1 т
охлаждающая вода	0,12 долл. за 1 тыс. галлонов	0,03 долл. за 1 м <sup>3</sup>
электроэнергия	0,05 долл. за кВт·ч	0,05 долл. за кВт·ч
Стоимость сырья и продукта:		
пропановый СНГ (94 %об. пропана (по жидк.))	0,35 долл. за галлон	180 долл. за 1 т
пропилен (99,5 %масс.)	0,19 долл. за фунт	420 долл. за 1 т

## Материальный баланс

Самой большой составляющей себестоимости производства пропилена является стоимость СНГ. Количество пропана, расходуемого на производство единицы товарного пропилена, определяется в первую очередь селективностью установки *Olefex*, так как потери при фракционировании невелики. Селективность установки *Olefex* по пропилену составляет 90 %мольн. (85 %масс.), и для получения 1,0 т пропилена требуется 1,2 т пропана.

В табл. 5.1.2 показан общий баланс материалов для завода, производящего из пропанового СНГ 350 000 т/г. пропилена для полимеризации (8000 ч эксплуатации). Принимается, что свежее сырьё (СНГ) содержит 94% пропана, 3% этана и 3% бутана по жидкому объему. Собственный этан сырья вместе с легкими фракциями, произведенными установкой *Olefex*, отделяется в деэтанизаторе и используется в качестве технологического топлива. Бутаны выделяют из нижнего продукта депропанизатора. Этот продукт,

богатый бутаном, отбирается как побочный или используется в качестве топлива. В данном примере нижний продукт депропанизатора использовался на заводе в качестве топлива.

**Таблица 5.1.2.** Материальный баланс для завода, производящего 350 000 т/г. пропилена

	Расход, т/ч	Расход, т/г.
Сырьё:		
пропановый СНГ (94 %об. пропана (по жидк.))	55,00	440 000
Продукты:		
пропилен (99,5 %масс.)	43,75	350 000
побочное топливо	11,25	90 000
всего продуктов	55,00	440 000

Процесс *Olefex* попутно производит водород высокого качества. Экономические показатели пропиленового завода улучшаются, если поблизости есть потребитель водорода. Если нет возможности экспортировать водород химического качества, его используют в качестве технологического топлива. В данном примере водород используется в границах завода в качестве топлива.

### Затраты на энергоносители

В табл. 5.1.3 приведены затраты на энергоносители для завода, производящего 350 000 т пропилена за один год. В расчетах принято, что для привода компрессора газообразных продуктов реакторов *Olefex* используется конденсационная паровая турбина. Выхлоп турбины оборудован трубчатым конденсатором с водяным охлаждением. В данном примере энергию конденсации пара отбирает компрессор теплового насоса колонны разделения пропана и пропилена.

**Таблица 5.1.3.** Потребление энергоносителей и их стоимость для завода, производящего 350 000 т/г. пропилена

Энергоносители	Потребление	Стоимость энергоносителей	
		долл./ч	долл. на 1 т пропилена
Электроэнергия	6500 кВт	325	7,43
Питательная вода котлов	10 т/ч	10	0,23
Охлаждающая вода	6000 м³/ч	180	4,11
Топливный газ	(13,1 млн ккал/ч)	145	3,31
Всего			15,08

### Себестоимость производства пропилена

В табл. 5.1.4 приведены типичные данные по себестоимости производства 350 000 т пропилена для полимеризации в год с использованием процесса *Olefex*. Данные основаны на показателях стоимости энергоносителей, сырья и продукта из табл. 5.1.1. Фиксированные затраты (см. табл. 5.1.4) состоят из затрат на оплату труда и на обслуживание с учетом местных налогов, страхования и процента на оборотный капитал.

**Таблица 5.1.4.** Затраты на производство 350 000 т/г. пропилена для полимеризации с использованием процесса *Oleflex*

	Доходы, млн долл./г.	Затраты	
		млн долл./г.	долл. на 1 т пропилена
Товарный пропилен	147,0	—	—
Пропановое сырьё	—	79,2	226,3
Энергоносители	—	5,3	15,1
Катализатор и химреагенты	—	3,8	10,9
Фиксированные затраты	—	7,0	20,0
Всего	147,0	95,3	272,3

### Капитальные затраты

Затраты в пределах внутренних границ на сооружение установки *Oleflex*, производящей 350 000 т/г. пропилена для полимеризации, составляют около 145 млн долл. (по состоянию на середину 2002 г. для североамериканского побережья Мексиканского залива). Сюда включены затраты на секции реакторов и извлечения продуктов, модульную установку *CCR*, установку *SHP Hüls* и на секцию фракционирования, состоящую из депропанизатора, деэтанизатора и колонны разделения пропана и пропилена с тепловым насосом. Расчет затрат опирается на использование конденсационной паровой турбины для привода компрессора газообразных продуктов реактора и теплового насоса с паровым приводом. Капитальные затраты сильно зависят от множества факторов, таких как географическое местоположение, затраты на оплату труда и загруженность поставщиков оборудования заказами.

Суммарные затраты включают в себя затраты на строительство в пределах как внутренних, так и внешних границ, а также все затраты на владение. В данном примере суммарная стоимость проекта по состоянию на середину 2002 г. принята равной 215 млн долл., включая:

- затраты на сооружение всех технологических установок в пределах внутренних границ;
- затраты на строительство в пределах внешних границ (например, внешние инженерные сети, резервуарный парк, лаборатория, склад);
- затраты на начальную загрузку катализаторов и абсорбентов;
- плату за лицензирование технологий;
- затраты на разработку проекта, включая приобретение и подготовку участка.

### Общие экономические показатели

Так как затраты на сырьё составляют столь большую часть общей себестоимости производства, экономические показатели процесса *Oleflex* в значительной мере зависят от разницы цен на пропан и пропилен. В предположении, что цена на пропан составляет 180 долл./т, а на пропилен — 420 долл./т, т. е. при разнице цен 240 долл. за 1 т, рентабельность до налогообложения для завода, производящего 350 000 т пропилена в год, составит около 24%.

## Глава 5.2

# ПРОЦЕСС ДЕГИДРИРОВАНИЯ *PACOL* КОМПАНИИ *UOP*

Питер Р. Пуджадо  
*UOP LLC*  
*Des Plaines, Illinois*

### ВВЕДЕНИЕ

В присутствии подходящих катализаторов парафины могут быть избирательно дегидрированы до соответствующих моноолефинов. Долгое время для дегидрирования этилбензола до стирола применялись катализаторы на основе железа, а для дегидрирования легких парафинов (например, *n*-бутана до *n*-бутена) и более глубокого дегидрирования олефинов до диолефинов (например, *n*-бутена до 1,3-бутадиена) — катализаторы из оксида хрома на алюмооксидном носителе. Более современные процессы дегидрирования легких и тяжелых парафинов основаны на применении катализаторов из благородных металлов, так как они обладают лучшей стабильностью и избирательностью.

Новаторские работы по применению платиновых катализаторов для риформинга бензиновых фракций в целях получения высокооктановых бензинов и ароматических углеводородов высокой чистоты, выполненные для компании *UOP* Владимиром Хензелем в конце 1940-х и в течение 1950-х гг., показали, что платиновые катализаторы способны стимулировать реакции дегидрирования. Эти исследования были впоследствии продолжены Германом Блохом и другими сотрудниками *UOP*. В 1963–1964 гг. *UOP* начала работы по созданию платинового катализатора на алюмооксидном носителе для дегидрирования тяжелых *n*-парафинов. В результате был разработан процесс превращения парафинов в олефины, известный под названием *Pacol*, промышленное применение которого началось в 1968 г. Появление процесса *Pacol* ознаменовало собой фундаментальные изменения в производстве моющих средств и способствовало широкому применению линейных алкилбензолсульфонатов (ЛАБС) на экономически эффективной основе. К середине 2003 г. было сооружено или находилось на различных стадиях разработки свыше 40 установок *Pacol*; практически во всех новых мощностях по производству линейных алкилбензолов, сооруженных в течение последних двадцати лет по всему миру, применяется процесс каталитического дегидрирования *Pacol* компании *UOP*.

Сохранение технологического превосходства в течение тридцати с лишним лет требует непрерывного совершенствования, главным образом в области катализатора дегидрирования, конструкции реактора и рабочих условий, так как именно эти составляющие оказывают наибольшее влияние на экономические показатели процесса. Применение первых промышленных катализаторов дегидрирования под названиями *DeH-3* и *DeH-4* началось в середине 1960-х гг. Вскоре их заменил новый катализатор *DeH-5*, который начали применять в 1971 г.; он доминировал на рынке в течение нескольких лет. В 1983 г. был представлен катализатор *DeH-7*. Он был в 1,75 раза стабильнее своего предшественника *DeH-5* и вскоре вытеснил его как преобладающий катализатор процесса *Pacol*. Работки продолжались, и в 1998 г. промышленность получила катализатор *DeH-11*. Это первый предложенный *UOP* катализатор слоисто-сферической структуры, в частицах которого тонкий активный слой нанесен на инертный. Результатом явилось преимущество в селективности по моноолефинам. В 2001 г. появился *DeH-201*. Этот катализатор,

также слоисто-сферической структуры, дает большую глубину превращения, чем предыдущие катализаторы *Pacol*. Все эти различные поколения катализаторов дегидрирования парафинов давали повышенный выход при большей глубине превращения и более жестких условиях процесса, что позволило применять меньшие по размерам и более экономичные установки с той же пропускной способностью.

С 1980 г. *UOP* применяет аналогичные катализаторы для селективного каталитического дегидрирования легких олефинов (пропана до пропилена и изобутана до изобутилена) в процессе *Olefex*; сооружен ряд установок большой пропускной способности, в которых применяются эти катализаторы. Ввиду более жестких условий, в установках дегидрирования легких парафинов используется запатентованная компанией *UOP* технология *CCR* непрерывной регенерации катализатора, которая изначально была разработана и промышленно применена для каталитического риформинга бензиновых фракций в жестких условиях. Так как условия процесса *Pacol* менее жесткие, катализатор работает дольше, и поэтому при дегидрировании легких олефинов необходимость в технологии *CCR* отпадает.

## ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА

На рис. 5.2.1 дополнительно к другим реакциям термического крекинга показаны направления каталитических реакций при дегидрировании *n*-парафинов до *n*-моноолефинов (то есть до линейных внутренних олефинов (ЛВО) — линейных олефинов с внутренней двойной связью). Катализатор избирательного действия необходим лишь в том случае, если главным продуктом должны быть ЛВО.

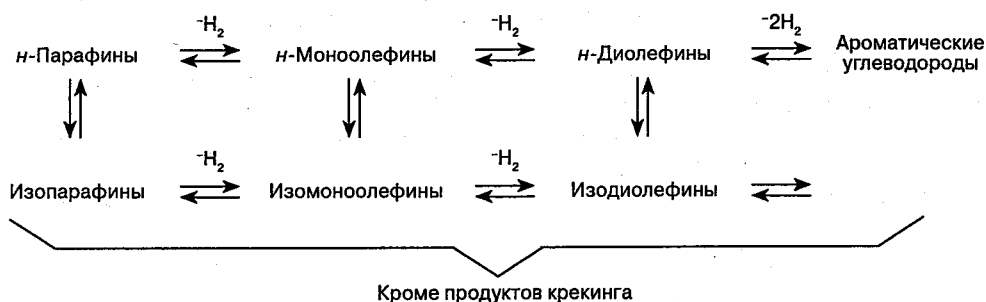


Рис. 5.2.1. Направления реакций дегидрирования

В механизме реакций глубина превращения *n*-парафинов в моноолефины близка к равновесной, поэтому образуется небольшое, но значимое количество диолефинов и ароматических углеводородов. В процессе алкилирования диолефины расходуют 2 моля бензола на образование тяжелых дифенилалкановых соединений или более тяжелых полимеров, которые становятся частью тяжелого алкилата и побочного нижнего продукта регенератора фтористоводородной кислоты (HF). Поэтому образование диолефинов означает чистую потерю выхода алкилата. В 1984 г. *UOP* разработала процесс *DeFine* — высокоизбирательный процесс каталитического гидрирования для обратного превращения диолефинов в моноолефины. В состав комплексов по производству моющих средств, лицензированных до 1986 г., входили только установки *Pacol* и установки HF-алкилирования *Detergent Alkylate*. В течение IV кв. 1986 г. вступила в строй первая установка *DeFine*; в состав всех последующих новых установок внедрялись реакторы

дегидрирования *DeFine*. Кроме того, реакторами *DeFine* оснащалось всё большее количество действующих установок *Pacol*. Процессы *Pacol* и *DeFine* входят также в состав последнего из процессов, разработанных и поставленных на промышленную основу компанией *UOP* — процесса *Detal* для производства ЛАБ с применением гетерогенного твердого катализатора взамен обычного фтористоводородного.

Дегидрирование *n*-парафинов — эндотермическая реакция с теплотой около 125 кДж/(г · моль) (30 ккал/(г · моль), или 54 000 БТЕ/(фунт · моль)). Глубина равновесного превращения в реакции дегидрирования определяется температурой, давлением и парциальным давлением водорода. Как и следует ожидать, этот показатель увеличивается с ростом температуры и уменьшается с ростом давления и отношения водорода к углеводородам. Кинетически суммарная глубина превращения зависит от объемной скорости (отношения скорости подачи сырья к объему катализатора в реакторе): слишком большая скорость не позволяет достичь достаточно высокой глубины превращения, а слишком малая — ведет к меньшей избирательности вследствие возникновения побочных конкурирующих реакций.

На рис. 5.2.2 показана технологическая схема интегрированного комплекса, включающего в себя установки *Pacol*, *DeFine* и *HF Detergent Alkylate* либо установки *Pacol*, *DeFine* и *Detal*. Главное различие между двумя схемами заключается в секции алкилирования, а именно в наличии или отсутствии оборудования для восстановления и нейтрализации HF: например, для процесса *Detal* не требуется колонна алюмооксидной обработки.

В процессе *Pacol* линейные парафины дегидрируются до линейных олефинов на платиновом катализаторе избирательного действия в присутствии водорода. В целях компенсации эндотермического спада температуры и минимизации перепада давлений в рабочем объеме реактора применяется адиабатический радиально-поточный реактор с предварительным подогревом сырья. Объемная скорость сравнительно высока, так что катализатора требуется немного. В сепараторе от продукта реактора дегидрирования отделяются водород и некоторое количество побочных легких фракций; часть водорода возвращается в реактор, чтобы уменьшить коксообразование и улучшить стабильность катализатора. Жидкость сепаратора, представляющая собой равновесную смесь линейных олефинов и непревращенных *n*-парафинов, подается в реактор *DeFine* для

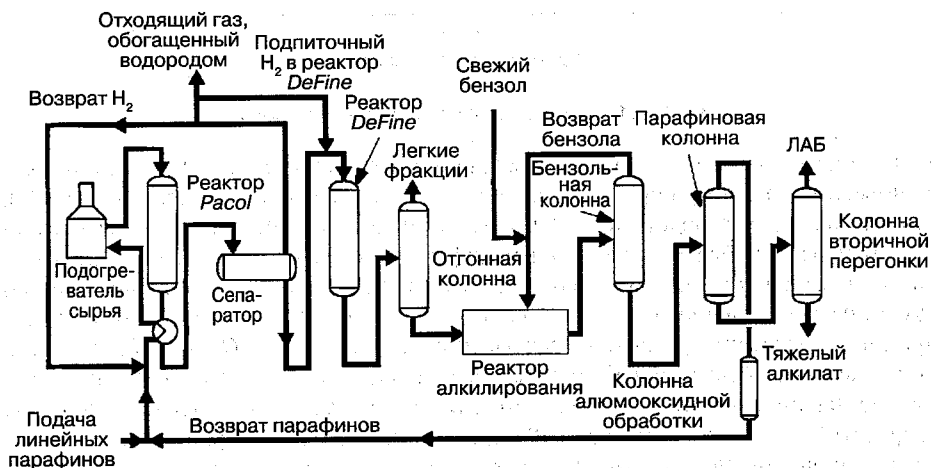


Рис. 5.2.2. Интегрированный комплекс по производству ЛАБ



избирательного превращения диолефинов в моноолефины. Туда же приблизительно в стехиометрическом соотношении подается водород. Продукт реактора *DeFine* поступает в отгонную колонну, где от него отделяются растворенные легкие углеводороды. Нижний продукт отгонной колонны, представляющий собой смесь моноолефинов и непревращенных *n*-парафинов, подается вместе с бензолом на установку алкилирования, в которой происходит алкилирование бензола до моноолефинов с образованием ЛАБ. Образуются и небольшие количества тяжелого алкилата, а также — при применении HF-алкилирования — полимера из нижнего продукта регенератора кислоты. Бензол и *n*-парафины отделяются в бензольной и парафиновой колоннах от продукта реактора алкилирования и возвращаются соответственно в реакторы алкилирования и *Pacol*. Из колонны повторной отгонки в виде верхнего продукта отбирается товарный ЛАБ, а в виде нижнего — тяжелый алкилат.

Для производства концентрированных *n*-олефинов применяется аналогичная схема. На рис. 5.2.3 показана технологическая схема интегрированного комплекса с процессами *Pacol*, *DeFine* и *Olex*. Здесь процессы *Pacol* и *DeFine* выполняют ту же роль, что и в комплексе по производству ЛАБ. Нижний продукт отгонной колонны, представляющий собой смесь *n*-парафинов и *n*-моноолефинов, подается в установку разделения *Olex*. Для отделения *n*-олефинов высокой чистоты от смеси в процессе *Olex* применяется технология непрерывного жидкофазного адсорбционного разделения с имитированным противоточным движением катализатора. Олефиновый экстракт и парафинистый рафинат, выходящие из адсорбционной камеры, содержат десорбент. Их пропускают через фракционирующие колонны, чтобы отделить десорбент, который затем возвращают в адсорбционную камеру. Парафинистый рафинат возвращается в установку дегидрирования *Pacol* для полного преобразования непревращенных *n*-парафинов в конечный продукт — *n*-олефины. В табл. 5.2.1 показан типичный состав экстракта процесса *Olex*.

Линейные внутренние олефины, производимые процессом *Pacol* и извлекаемые в установке *Olex*, представляют собой высококачественный материал для производства спиртов для моющих средств путем гидроформилирования (оксосинтеза). Могут применяться такие процессы оксосинтеза, как технологии компаний *Shell*, *Exxon* (ранее —

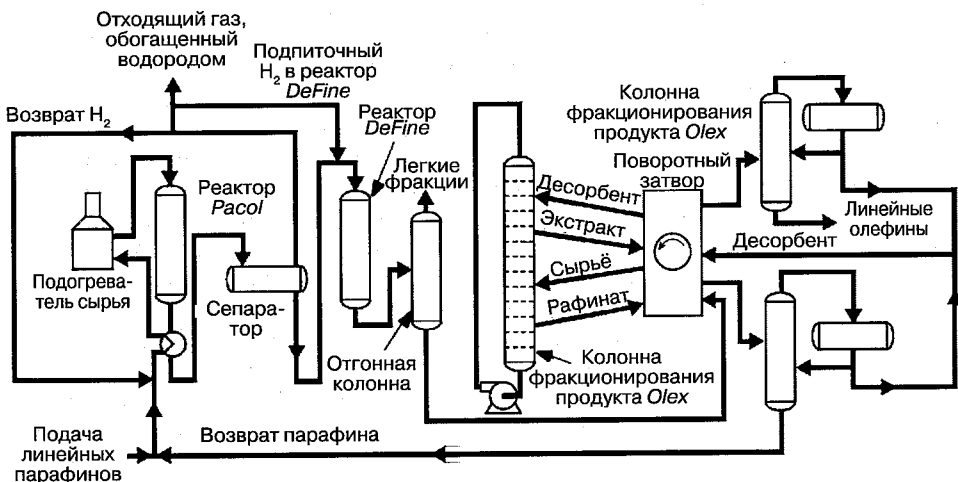


Рис. 5.2.3. Интегрированный комплекс по производству олефинов для моющих средств

Таблица 5.2.1. Типичный состав экстракта процесса *Olex*

Состав	С PEP*, %масс.	Без PEP*, %масс.
Линейные моноолефины	95,0	92,5
Другие моноолефины	3,1	3,0
Диолефины	0,5	0,5
Всего	98,5	96,0
Олефины	98,6	96,0
Ароматические углеводороды (см. текст)	0,2	3,0
Парафины	1,2	1,0
Всего	100,0	100,0

\* *Pacol Enhancement Process* — патентованный процесс компании *UOP* для избирательного отделения ароматических углеводородов.

*Norsolor* и *Ugine Kuhlmann*) или *Sasol*. В настоящее время действуют три интегрированных комплекса с процессами *Pacol*, *Olex* и оксосинтеза. Поверхностно-активные вещества, получаемые из спиртов, произведенных посредством сочетания этих технологий, обладают хорошей моющей способностью и растворимостью.

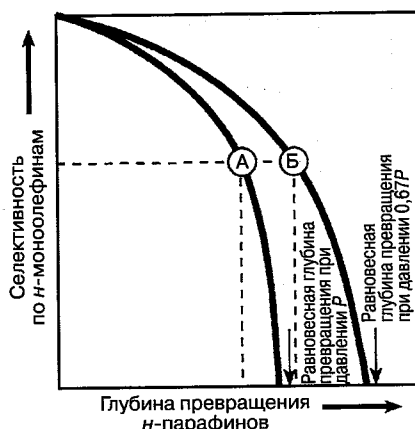
## СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПРОЦЕССА

В течение ряда лет часто предпринимались успешные попытки увеличить глубину превращения *n*-парафинов за проход через реактор *Pacol* с сохранением высокой избирательности и высокого выхода линейных олефинов.

Ужесточение рабочих условий в целях увеличения глубины превращения приводит также к ускоренной деактивации катализатора дегидрирования. Катализатор, применяемый в процессе *Pacol*, оказывает прямое влияние на кинетику реакций, но не на равновесную глубину превращения, которая определяется законами термодинамики. Поэтому большинство усовершенствований, внесенных в процесс, связано с изменением конструкции реактора или рабочих условий.

Процесс *Pacol* с большой глубиной превращения был разработан отчасти как ответ на значительное повышение цен на сырьё и энергоносители, происходившее между 1974 и 1981 гг. Эксплуатация процесса при большей глубине превращения за один проход дает несколько преимуществ. Сопутствующее уменьшение скорости подачи комбинированного сырья (шихты) в реактор дегидрирования позволяет уменьшить размеры установки и приводит к снижению капитальных затрат и расхода энергоносителей. Так как *n*-парафины, проходящие без превращения через реактор алкилирования, отделяются путем фракционирования для возврата в реактор *Pacol*, уменьшение их возвращаемого количества снижает затраты на сооружение и эксплуатацию установки алкилирования. Все современные установки сооружаются в расчете на большую глубину превращения.

Критерием конструирования установок с большой глубиной превращения было сохранение селективности по линейным олефинам. Это требовало изменения рабочих условий. На рис. 5.2.4 показано влияние давления на селективность по олефинам и глубину превращения *n*-парафинов при постоянных температуре и молярном соотношении водорода к сырью. При меньших давлениях можно достичь большей глубины превращения, сохранив при этом избирательность, так как равновесные условия при дегидрировании более благоприятны.



**Рис. 5.2.4.** Влияние давления на селективность по олефинам и глубину превращения *n*-парафинов

Аналогичный эффект наблюдается при уменьшении соотношения водорода к сырью. В последних модификациях процесса *Pacol* используются преимущества, даваемые уменьшением обоих параметров. Чистый результат — 30%-ное увеличение глубины превращения по сравнению с предыдущими конструкциями.

Катализатор *Pacol* имеет достаточно большой ресурс в смысле количества тонн произведенного ЛАБ на килограмм катализатора. В типичном случае цикл работы установки на одной загрузке катализатора составляет, в зависимости от жесткости рабочих условий, от 30 до 60 сут. В большинстве установок, сооруженных после 1987 г., применяется конструкция с двумя параллельными реакторами, что показано на рис. 5.2.5. В такой установке в любое время один из реакторов работает, а другой находится в состоянии готовности. Когда требуется замена катализатора из-за снижения его активности, реакторы переключаются. Для ускорения переключения и сокращения задержки в производстве применяется пусковой подогреватель сырья. В целях безопасности и надежной отсечки каждая из показанных на схеме задвижек на самом деле представляет собой двоящую задвижку со спускным клапаном. Таким образом, для технологических линий требуется всего 16 крупногабаритных задвижек. При каждом переключении реакторов эти задвижки переходят от холодного к горячему режиму и наоборот, что требует регулярного их обслуживания для предотвращения утечек. В настоящее время для уменьшения объема работ по обслуживанию и упрощения эксплуатации на семи установках промышленно применяется новая конструкция реактора (рис. 5.2.6). В такой конструкции над реактором и под ним располагаются бункеры для катализатора и предусмотрены системы водородной и азотной продувки. Когда активность катализатора снижается в достаточной степени, его отбирают в нижний бункер, а из верхнего бункера загружают свежий катализатор, что исключает необходимость задвижек для технологических линий большого диаметра. Дополнительный объем катализатора в сосуде реактора образует зону предварительного подогрева. Часть обогащенного водородом возвратного газа пропускается через теплообменник и используется для предварительного подогрева катализатора. Обогащенный водородом газ используется также для извлечения углеводородов из катализатора, покидающего реактор. Принцип действия подобной конструкции аналогичен той, что промышленно применяется более чем на 100 установках CCR-платформинга.

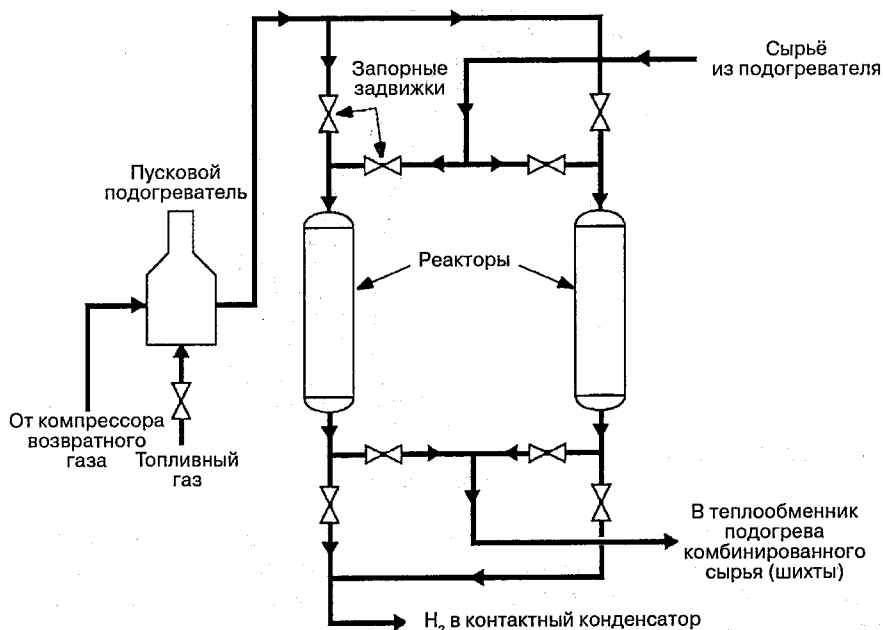


Рис. 5.2.5. Конструкция с двумя реакторами

Вклад в улучшение надежности и экономичности процесса *Pacol* внесли и изменения в технологической схеме вне реакторной секции, сделанные за несколько последних лет. К примеру, одним из них является замена поршневых и центробежных компрессоров на роторные винтовые. Последние особенно эффективны в тех случаях, когда недопустимо загрязнение технологических газов компрессорным маслом. Винтовые компрессоры сухого сжатия способны компримировать газы с той же надежностью, что и центробежные; будучи машинами объемного действия, они хорошо подходят в тех случаях, когда требуется высокая степень сжатия и возможны изменения молекулярной массы компримируемого газа в широких пределах. Кроме того, винтовые компрессоры имеют экономические преимущества перед сопоставимыми по производительности поршневыми компрессорами, которые выражаются в меньших затратах на монтаж и отсутствии необходимости в запасных частях.

Конструктивные изменения также привели к повышению энергоэффективности, снижению потерь при фракционировании и улучшению устойчивости работы. Некоторые из этих конструктивных изменений касались самой установки *Pacol*, но многие были тесно связаны с сопутствующими установками последующей переработки.

Путем увеличения теплообменной площади при сравнительно небольших дополнительных затратах и реорганизации системы теплообменников была достигнута, как и в конструкциях других технологических установок, существенная экономия энергии. Например, в состав установки был успешно включен контактный конденсатор с низким перепадом давлений для охлаждения продукта реактора после его прохождения через теплообменник подогрева комбинированного сырья (шихты). Кроме того, применение эффективной технологии смешения в реакционной зоне улучшило качество реакционной среды и позволило эксплуатировать установку при кратности рециркуляции, близкой к минимально допустимой.

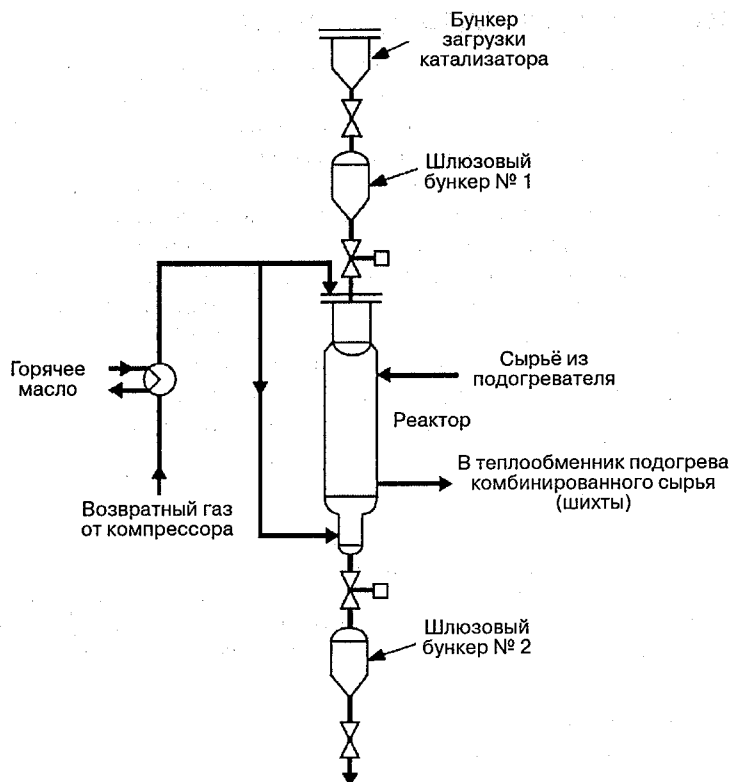


Рис. 5.2.6. Конструкция с одним реактором

## СТРУКТУРА ВЫХОДА ПРОДУКТА

Выход линейных олефинов из *n*-парафинов в процессе *Pasol*, выраженный в массовом отношении, зависит от молекулярной массы сырья. В распространенных случаях, когда линейные олефины для производства ЛАБ получают из *n*-парафинов в интервале углеродных чисел от  $C_{10}$  до  $C_{13}$ , на 1 кг линейных олефинов расходуется около 1,05 кг сырья, то есть выход составляет примерно 97% от теоретически возможного стехиометрического выхода.

## ОПЫТ ПРОМЫШЛЕННОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ

Начиная с середины 1960-х гг. по всему миру сооружено и введено в эксплуатацию свыше 30 технологических установок *Pasol*, и практически все они продолжают работать. Еще несколько установок находятся на разных стадиях проектирования и сооружения. Большинство установок *Pasol* непосредственно объединяются в целях производства ЛАБ с установками алкилирования бензола, что исключает необходимость в промежуточном отделении или извлечении ЛВО. Совокупная расчетная производительность таких установок превышает 1,3 млн т ЛАБ в год; на самом деле вследствие реконструкции и наращивания мощностей она значительно больше. Другие установки *Pasol* объединяются с установками *Olex* в целях получения ЛВО для производства спиртов для моющих средств.

## ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ПРОЦЕССА

Так как установку *Pacol* никогда не эксплуатируют саму по себе, а объединяют с *DeFine* и одной из установок *HF Detergent Alkylate*, *Detal* или *Olex*, экономические показатели можно рассматривать лишь в рамках целого комплекса. Подробнее об экономических показателях производства ЛАБ можно прочитать в главе 1.5.

В качестве примера в табл. 5.2.2 приведены экономические показатели комплекса, производящего из *n*-парафинов 60 000 т ЛВО в год. Комплекс, в состав которого входят установки *Pacol*, *DeFine* и *Olex*, работает в типичных экономических условиях. Результирующая себестоимость производства, равная 617 долл. за 1 т ЛВО, выигрывает при сравнении с другими способами производства ЛВО или линейных альфа-олефинов (ЛАО). Типичный состав продукта показан в табл. 5.2.1. При необходимости содержание ароматических углеводородов продукта можно снизить путем введения в состав комплекса патентованного процесса *PEP* компании *UOP* для избирательного отделения ароматических углеводородов; внедрение этой новаторской технологии дает более чем 90%-ное снижение содержания ароматических углеводородов и увеличение чистоты олефинов на 2,5–3,0% (см. табл. 5.2.1).

Таблица 5.2.2. Экономические показатели производства ЛВО с применением процессов *Pacol*, *DeFine* и *Olex* компании *UOP*

	Стоимость единицы, долл.	На 1 т ЛВО	
		количество	стоимость
Сырьё:			
<i>n</i> -парафины (чистота 98%)	400 за 1 т	1,05 т	420,0
экономия за счет побочных продуктов		–0,05 т	–13,1
Катализаторы и химреагенты			32,2
Энергоносители:			
электроэнергия	0,05 за 1 кВт·ч	305 кВт·ч	15,3
пар	7,1 за 1 т	0,16 т	1,1
охлаждающая вода	0,01 за 1 м³	17 м³	0,2
топливо (КПД 92%)	2,32 за 1 ГДж	16,30 ГДж	37,8
Затраты на оплату труда, обслуживание, надзор и прямые накладные расходы			25,2
Накладные расходы, страхование, налоги на недвижимость, износ и амортизация			98,6
Общая стоимость производства			617,3

\* Сметная стоимость сооружения 65 млн долл. (база для расчета — производство 60 000 т/г ЛВО).

## ЛИТЕРАТУРА

Vora, B. V., P. R. Pujado, and M. A. Allawala, "Petrochemical Route to Detergent Intermediates," 1988 UOP Technology Conference.

## **Часть VI**

# **ПРОИЗВОДСТВО ВОДОРОДА**





# Глава 6.1

## ПРОИЗВОДСТВО ВОДОРОДА В КОМПАНИИ *FOSTER WHEELER*

Джеймс Д. Флешман  
*Foster Wheeler USA Corporation*  
*Houston, Texas*

### ВВЕДЕНИЕ

С расширением применения водорода его производство, прежде считавшееся высокотехнологичным специализированным процессом, стало неотъемлемой частью большинства НПЗ. Это было вызвано ростом объема процессов гидроочистки и гидрокрекинга, в том числе переработкой всё более тяжелых видов сырья.

Преобладающий способ производства водорода — паровая конверсия, или риформинг. Для очистки водорода до 99%-ной чистоты паровой риформинг обычно объединяют с процессом короткоциклового адсорбции при переменном давлении (*pressure-swing adsorption — PSA*).

По мере роста объема производства водорода знание возможностей и потребностей современной водородной установки становится всё более важным. Оно помогает получить максимум пользы от действующих или проектируемых установок и максимально эффективно использовать получаемый водород на нефтеперерабатывающем предприятии.

### ПРИМЕНЕНИЕ ВОДОРОДА

#### Обзор

Ужесточение экологических норм и дефицит сырья в течение нескольких последних десятилетий являются главной причиной непрерывного роста потребления водорода на НПЗ. Эти факторы вынуждают нефтеперерабатывающую промышленность переходить от дистилляции нефти к ее глубокой переработке. Важную роль играют и изменения в номенклатуре продукции, в особенности за пределами США. Нефтепереработчики сталкиваются с избытком тяжелой, высокосернистой нефти, и для получения более легких, чистых и пользующихся спросом продуктов необходимо обогащать их водородом или снижать углеродное число.

В рамках этой тенденции имеется множество отдельных факторов, зависящих от географического местоположения, комплексности НПЗ и т. д.

#### Потребность в водороде

Сначала водород применялся для гидроочистки бензиновых фракций (ГБФ) в целях подготовки сырья для процесса каталитического риформинга (который, в свою очередь, производил водород в качестве побочного продукта). По мере ужесточения экологических норм технология становилась более зрелой и гидроочистке стали подвергать всё более тяжелые виды сырья. В их число входили тяжелые дистилляты и даже вакуумные остатки.

Гидроочистка применяется также для насыщения олефинов и получения более стабильных продуктов. Например, гидроочистки требуют жидкие продукты установок коксования, чтобы предотвратить образование полимеров.

Одновременно с ростом спроса на более чистые дистилляты упал спрос на тяжелое топливо. Это привело к более широкому применению гидрокрекинга, что вызвало дальнейший рост потребности в водороде.

В табл. 6.1.1 показан приблизительный расход водорода на гидроочистку или гидрокрекинг различных видов сырья.

**Таблица 6.1.1.** Данные о расходе водорода в процессах гидроочистки или гидрокрекинга различных видов сырья

Процесс	Расход		
	в % от массы сырья	в фут <sup>3</sup> /барр. в н. у.	в % от массы сырой нефти
Гидроочистка:			
бензиновые фракции прямой перегонки	0,05	20	0,01
бензиновые фракции FCC и установок коксования	1	500	0,05—0,01
керосин	0,1	50	0,1—0,02
Гидрообессеривание:			
малосернистые газойли с содержанием серы до 0,2%	0,1	60	0,03
высокосернистые газойли с содержанием серы до 0,2%	0,3	170	0,04
малосернистые газойли с содержанием серы до 0,05%	0,15	80	0,04
высокосернистые газойли с содержанием серы до 0,05%	0,35	200	0,05
газойли FCC и установок коксования	1	600	0,1
Гидрирование рецикловых газойлей	3	1700	0,3
Гидрокрекинг вакуумных газойлей	2—3	1200—1800	0,5—0,8
Глубокая конверсия атмосферных остатков	2—3,5	1200—2200	1—2

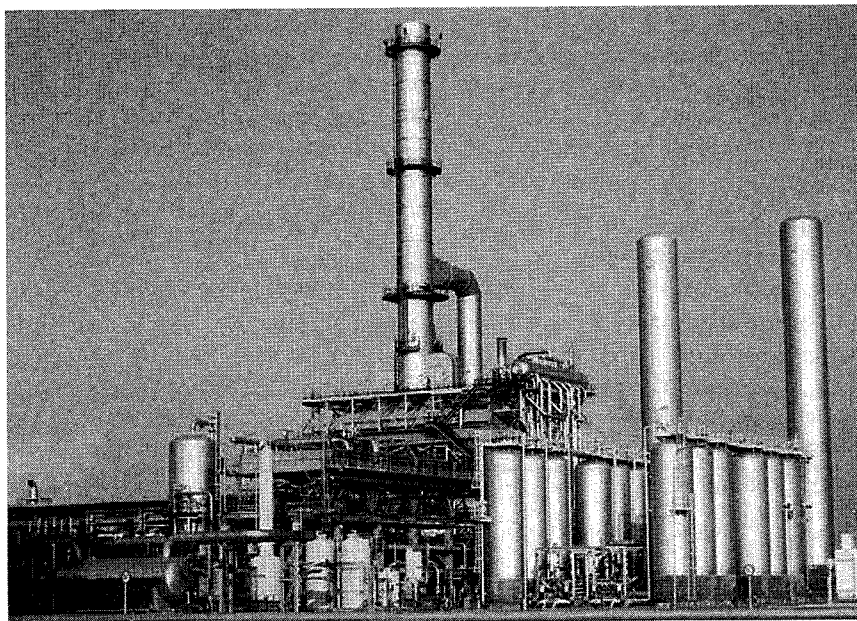
*Примечание:* данные отражают только химическое расходование водорода.

*Источник:* Lambert et al. [8].

## ПРОИЗВОДСТВО ВОДОРОДА

Исторически сложилось так, что водород получали как побочный продукт процесса каталитического риформинга при производстве высокооктановых ароматических компонентов смешения бензинов. Изменения в этом процессе оказали большое влияние на водородный баланс НПЗ.

При переходе процессов риформинга с крекинга в неподвижном слое на циклический процесс и процесс с непрерывной регенерацией снижались давления в реакторах и повышался выход водорода на единицу риформата. Однако тенденции изменений в составе современных бензинов, вызванные экологическими соображениями, требовали снижения выхода водорода. Снижение жесткости условий процессов риформинга



**Рис. 6.1.1.** Современная водородная установка

обуславливалось, помимо снижения содержания ароматических углеводородов, спросом на оксигенаты, который рос по мере того, как высокооктановые оксигенаты вытесняли риформат как компонент смешения бензинов. Единственное, что можно сказать наверняка, — это то, что ситуация будет продолжать изменяться.

Если водорода, получаемого в виде побочного продукта, недостаточно, его производят дополнительно путем парового риформинга. В некоторых случаях применяют частичное окисление, в частности при доступности дешевой тяжелой нефти. Но для такого процесса нужен кислород, и необходимость кислородной установки повышает капитальные затраты на процесс частичного окисления.

На рис. 6.1.1 показана типичная современная установка для производства водорода. Она производит из природного газа 82 млн кубических футов водорода в сутки в пересчете на нормальные условия (60 °F и абсолютное давление 14,7 фунт/дюйм<sup>2</sup> (92 000 м<sup>3</sup>/ч в пересчете на 0 °C и абсолютное давление 1,0332 кг/см<sup>2</sup>)); водород производится для одного из дальневосточных НПЗ и имеет чистоту 99,9 %об. На заднем плане видна печь парового риформинга *Terrace Wall* компании *Foster Wheeler*; на переднем плане расположены 12 абсорберов и два уравнительных резервуара установки короткоцикловой адсорбции при переменном давлении.

В табл. 6.1.2 показан приблизительный выход водорода в различных процессах.

### Химия процессов

**Паровой риформинг.** При паровом риформинге водород образуется при взаимодействии с паром легких углеводородов, таких как метан [3, 7]:

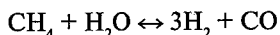


Таблица 6.1.2. Данные о выходе водорода в различных процессах

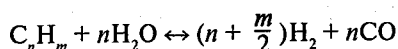
Процесс	Выход		
	в % от массы сырья	в фут <sup>3</sup> /барр. в н. у.	% от массы сырой нефти
Риформинг с непрерывным восстановлением катализатора	3,5	1600	0,35–0,60
Риформинг с периодическим восстановлением катализатора	1,4–2,0	600–900	0,15–0,30
Газификация остатков	20–25	12 000–16 000	1–5
Каталитический крекинг	0,05–0,10	30–60	0,01–0,04
Термический крекинг	0,03	20	0,01
Установка пиролиза	0,5–1,2	—	—
Паровой (метановый) риформинг	30	12 000	—

Источник: Lambert et al. [8].

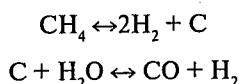
$$\Delta H = 97\,400 \text{ БТЕ}/(\text{фунт} \cdot \text{моль})(227 \text{ кДж}/(\text{г} \cdot \text{моль})),$$

где  $\Delta H$  — теплота реакции.

Уравнение реакции можно обобщить:



В типичном случае реакция протекает при температурах около 1600 °F (870 °C) на никелевом катализаторе, набитом в реакционные трубы печи риформинга. Вследствие высокой температуры углеводороды участвуют также в ряде сложных реакций крекинга с последующей реакцией углерода с водяным паром. Эти реакции можно обобщить в следующем виде:



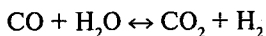
Одновременно с превращением углеводородов в водород и СО происходит отложение углерода на катализаторе. Если перерабатывается природный газ или аналогичное сырьё, реакция риформинга является преобладающей и отлагающийся углерод успевает прореагировать с паром. Если же перерабатывается более тяжелое сырьё, углерод не успевает прореагировать и нарастает на катализаторе. Углерод может образовываться и в тех случаях, когда теплота подводится с большей скоростью, чем это необходимо для реакции риформинга, что ведет к образованию зон перегрева.

Если предполагается перерабатывать тяжелое сырьё, для предотвращения нарастания углерода в катализатор добавляют щелочные вещества, обычно поташ. Они промотируют реакцию углерода с паром и способствуют поддержанию чистоты поверхности катализатора. Кроме того, для избежания образования зон перегрева, в которых происходит ускоренное коксообразование, в конструкциях печей риформинга предусматривают равномерный подвод теплоты.

Даже при промотировании катализаторами возможные реакции крекинга ограничивают номенклатуру перерабатываемого сырья углеводородами с точкой кипения не

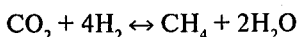
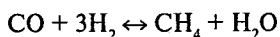
выше 350 °F (180 °C); это природный газ, пропан, бутан и легкие бензиновые фракции. Тяжелые углеводороды приводят к нарастанию кокса на катализаторе. Предварительный риформинг в адиабатическом слое катализатора при пониженных температурах позволяет перерабатывать без закоксовывания катализатора несколько более тяжелое сырьё. При этом работа установки парового риформинга с прямым подогревом становится более устойчивой к изменениям скорости подвода теплоты.

После риформинга CO вступает в реакцию конверсии с образованием дополнительного количества водорода:

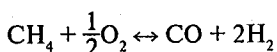


$$\Delta H = -16\,500 \text{ БТЕ/}(\text{фунт} \cdot \text{моль})(-38,4 \text{ кДж/}(\text{г} \cdot \text{моль})).$$

В результате остается смесь, состоящая главным образом из водорода и CO<sub>2</sub>. После отделения CO<sub>2</sub>, что будет рассмотрено позже, на многих установках осуществляют метанизацию — реакцию, обратную риформингу, — с целью удаления остаточного оксида углерода:



**Частичное окисление.** Водород можно получать путем частичного окисления углеводородов:



$$\Delta H = -10\,195 \text{ БТЕ/}(\text{фунт} \cdot \text{моль})(-23,7 \text{ кДж/}(\text{г} \cdot \text{моль})).$$

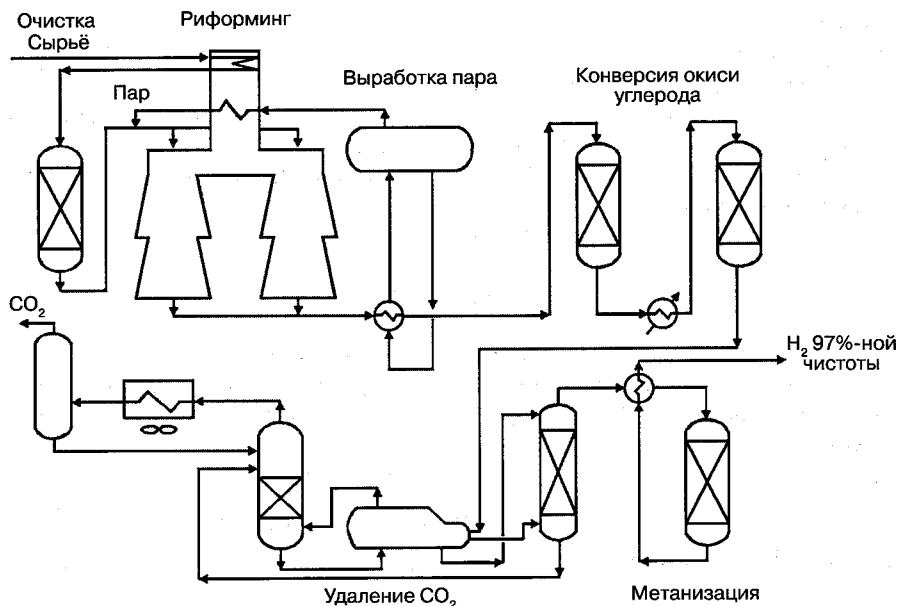
В этом процессе также участвует реакция конверсии окиси углерода, и в результате образуется, кроме водорода, смесь CO и CO<sub>2</sub>. При частичном окислении свойства материала реакционных труб не накладывают ограничений на температуру, поэтому ее можно повысить, в результате чего уменьшается проскальзывание метана.

### Паровой риформинг с мокрой очисткой водорода

На рис. 6.1.2 показана технологическая схема установки парового риформинга природного газа с мокрой очисткой полученного водорода. Установки с подобной конфигурацией начали широко применяться около 1960 г., когда паровой риформинг при высоком давлении стал экономически выгодным. Сооружение таких установок продолжалось до середины 1980-х гг., после чего их вытеснили установки риформинга с адсорбционной очисткой водорода (PSA).

Сырьё под давлением 450 фунт/дюйм<sup>2</sup> (31 бар) подогревается и в целях защиты катализатора риформинга очищается для удаления остаточных количеств серы и галогенов. Наиболее распространенной примесью является H<sub>2</sub>S; его нейтрализуют окисью цинка. Могут присутствовать также органические соединения серы; в этом случае для превращения их в H<sub>2</sub>S часть водорода возвращают, смешивают с сырьем и гидрируют в присутствии катализатора (обычно кобальтово-молибденового). Если в сырье имеются хлориды, его также гидрируют и пропускают через колонну адсорбции хлоридов.

Затем сырьё смешивается с паром, опять подогревается и в трубах печи риформинга реагирует на никелевом катализаторе с образованием синтез-газа — равновесной смеси



**Рис. 6.1.2.** Технологическая схема производства водорода путем парового риформинга с последующей мокрой очисткой

$H_2$ , CO и  $CO_2$ . Определяющий параметр — соотношение пар — углерод, так как большее количество пара способствует конверсии метана. Остаточный метан в синтез-газе проходит через установку без изменения (как и азот, содержащийся в сырье). Это снижает чистоту водорода, поэтому важно уменьшить проскальзывание метана. По этой причине риформинг осуществляется при высоких значениях температуры и пароуглеродного соотношения. Избыточный пар также предотвращает нарастание кокса на катализаторе. Типичные условия на выходе установки риформинга — температура 1600 °F и 300 фунт/дюйм<sup>2</sup> (870 °C и давление 21 бар).

В конструкции и способе эксплуатации водородных установок значительное внимание уделяется защите катализатора риформинга и реакционных труб. Экстремально высокие температуры и высокая чувствительность катализатора усиливают негативные последствия небольших сбоев. Незначительные отклонения в составе сырья или условиях работы могут существенно влиять на срок службы катализатора или самой установки риформинга. Это в особенности касается изменений в молекулярной массе сырья или неравномерного распределения тепла в реакционных трубах.

Синтез-газ проходит через котел-утилизатор, который охлаждает газ и вырабатывает пар для риформинга; избыток пара экспортируется за границы установки. Охлажденный газ (имеющий температуру около 650 °F (345 °C)) пропускается через высокотемпературный конвертер окиси углерода, в котором на неподвижном слое железоксидного катализатора реагирует большая часть CO. Затем он снова охлаждается и реагирует на слое медно-цинкового катализатора низкотемпературного конвертера с образованием дополнительного количества водорода.

Далее сырой водород отмывается для удаления  $\text{CO}_2$  раствором слабого основания. В схеме на рис. 6.1.2 для связывания  $\text{CO}_2$  применяется раствор карбоната калия (поташа) в воде; в другом аналогичном процессе используется раствор этаноламина.  $\text{CO}_2$  обратимо реагирует с карбонатом калия, образуя бикарбонат. После сброса давления раствор пропускают через колонну паровой отгонки, где высвобождается  $\text{CO}_2$ ; теплота для ребойлера регенератора раствора поступает от горячего синтез-газа. Отбираемый с верха регенератора пар охлаждают в целях конденсации воды. Оставшийся  $\text{CO}_2$  утилизируют или сбрасывают в атмосферу.

Сырой водород, выходящий из секции удаления  $\text{CO}_2$ , всё еще содержит около 0,5 %об.  $\text{CO}$  и 0,1 %об.  $\text{CO}_2$ . Остаточные оксиды углерода способны отравлять катализаторы большинства потребителей водорода, поэтому их содержание должно быть уменьшено до очень низкого уровня. Это осуществляется путем метанизации — процесса, обратного риформингу. Метанизацию проводят, как и риформинг, на никелевом катализаторе, но в неподвижном слое.

Типичная конечная чистота водорода равна 97%; оставшиеся примеси состоят главным образом из метана и азота. Содержание оксидов углерода составляет менее 50 мл/м<sup>3</sup>.

Товарный водород выходит из конвертора метанизации под давлением около 250 фунт/дюйм<sup>2</sup> (17 бар) и, как правило, требует сжатия перед конечным использованием. Газ компримируется поршневым компрессором. Центробежные компрессоры для этой цели непригодны из-за малой молекулярной массы газа; давление за цикл сжатия повышается столь мало, что потребовалось бы слишком много ступеней.

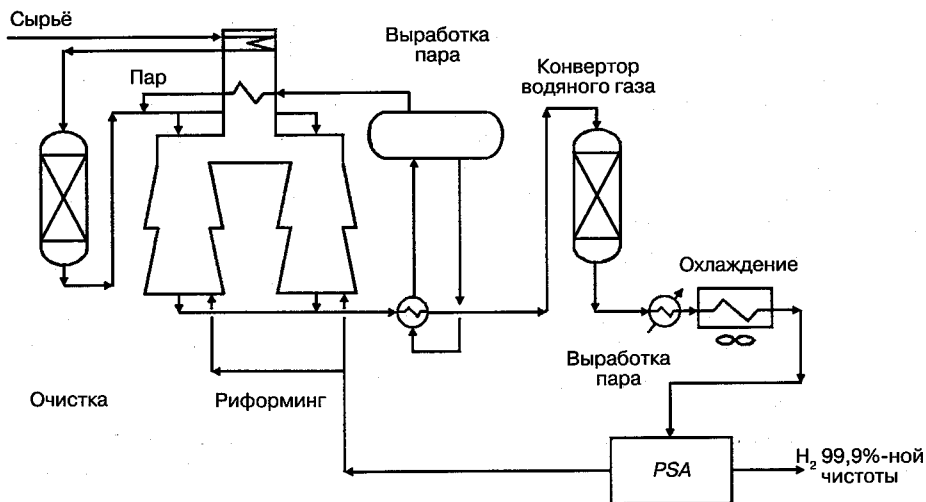
### Паровой риформинг с адсорбционной очисткой водорода

В установках, сооруженных после середины 1980-х гг., водород парового риформинга обычно очищают короткоцикловой адсорбцией при переменном давлении (*PSA*). *PSA* — циклический процесс улавливания примесей в слое твердого адсорбента. Водород, проходящий через адсорбент, поглощается лишь в очень незначительной мере. Адсорбент восстанавливается путем сброса давления и продувки.

При сбросе давления образуется отходящий газ (иначе называемый «хвостовым газом»), состоящий из примесей ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2$ ) и некоторого количества водорода. Этот газ используется в качестве топлива для печи риформинга. Рабочие условия устанавливаются таким образом, чтобы хвостовой газ составлял не более 85% топлива, потребляемого установкой риформинга. Это условие важно для правильной работы горелки, так как хвостовой газ горит хуже, чем обычный топливный. Высокое содержание  $\text{CO}_2$  может затруднить получение устойчивого пламени.

При повышении рабочей температуры равновесие реакции риформинга сдвигается, в результате чего увеличивается содержание водорода и уменьшается содержание метана в газе на выходе реактора риформинга, а значит и в хвостовом газе. Рабочие условия можно и далее оптимизировать с учетом относительной стоимости сырья, топлива и пара, экспортируемого за границы установки.

На рис. 6.1.3 показана технологическая схема типичной водородной установки с адсорбционной очисткой. Как и в процессе с мокрой очисткой, сырьё очищается и подвергается риформингу, после чего осуществляется конверсия окиси углерода. Конверсия происходит в одну ступень, так как на этом этапе не предъявляются жесткие требования к остаточному содержанию  $\text{CO}$ . Остающийся в сыром водороде  $\text{CO}$  улавливают и используют как топливо для печи риформинга. После охлаждения газ очищают в установке *PSA*.



**Рис. 6.1.3.** Производство водорода в процессе парового риформинга с последующей адсорбционной очисткой

Ввиду отсутствия вращающихся частей и циркулирующего раствора установка *PSA* проще в эксплуатации, чем система мокрой очистки. Кроме того, адсорбент улавливает метан и азот, которые не способен удалить процесс мокрой очистки. Типичный выход водорода в установке с адсорбционной очисткой составляет от 80 до 90% при чистоте продукта 99,9 %об.

Из-за потерь водорода с хвостовым газом *PSA* пропускная способность оборудования предварительной очистки сырья и самого реактора риформинга должны быть больше, чем в процессе с мокрой очисткой водорода. Установка с адсорбционной очисткой потребляет меньше пара и не требует подвода тепла к ребойлеру; это высвобождает дополнительное количество пара для экспорта за границы установки. Капитальные затраты на водородную установку с адсорбционной очисткой, как правило, ниже. Кроме преимуществ в чистоте водорода и простоте эксплуатации, установки с адсорбционной очисткой могут обладать большим преимуществом в расходе энергоносителей за счет дополнительного экспорта пара за границы установки.

### Свойства продукта риформинга

Чистота водорода зависит главным образом от метода очистки, что иллюстрирует табл. 6.1.3. Основные примеси при мокрой очистке — метан и азот. Метан остается после риформинга или образуется в установке метанизации из остатков CO и CO<sub>2</sub>. Азот сырья проходит через установку без превращений; из-за большего объема водорода по сравнению с объемом сырья наблюдается эффект разбавления.

В установке *PSA* содержание большинства примесей можно снизить до любого требуемого уровня. Степень трудности удаления примесей показана в табл. 6.1.4. Удаление трудноулавливаемых примесей сопровождается гарантированным полным удалением легкоулавливаемых. Азот — наиболее трудно удаляемая из распространенных примесей, и его полное улавливание требует дополнительного количества адсорбента. Так как он



Таблица 6.1.3. Состав товарного продукта

	Мокрая очистка	PSA
Чистота водорода, %об.	95–97	99–99,99
Метан	2–4 %об.	100 мл/м <sup>3</sup>
CO + CO <sub>2</sub> , мл/м <sup>3</sup>	10–50	10–50
Азот, %об.	0–2	0,1–1,0

действует в основном лишь как разбавитель, его обычно оставляют в товарном водороде. Исключение составляют случаи, когда водород предназначен для использования в установках высокого давления, таких как установка гидрокрекинга. В этих случаях дополнительные затраты на удаление азота оправдываются экономией на потерях водорода на отдувку.

Таблица 6.1.4. Трудность удаления примесей в установке PSA

Легко улавливаются	Удовлетворительно улавливаются	Трудно улавливаются	Не улавливаются
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	CO	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	He
C <sub>5+</sub>	CO <sub>2</sub>	Ar	
H <sub>2</sub> S	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>		
NH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>		
БТК	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>		
H <sub>2</sub> O			

Источник: Miller and Stoecker [5].

Если перерабатывается сырьё, не содержащее азот (например, СНГ или бензиновые фракции), можно легко обеспечить 99,99%-ную чистоту водорода. В этом случае критическим компонентом примесей является обычно окись углерода. Так как его содержание необходимо снижать до уровней порядка нескольких мл/м<sup>3</sup>, другие примеси — CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O — удаляются до практически не обнаруживаемых уровней. Ввиду неэффективности системы продувки сохраняется около 100 мл/м<sup>3</sup> остаточного метана.

## Рабочие параметры

**Рабочие условия.** Критические параметры парового риформинга — температура, давление и соотношение пара к углеводородам. Подбор рабочих условий для конкретной установки предусматривает нахождение экономически целесообразного компромисса между этими тремя факторами.

Паровой риформинг — равновесная реакция, и превращению углеводородного сырья благоприятствует высокая температура; ее повышение, в свою очередь, влечет за собой увеличение расхода топлива. Из-за увеличения объема при реакции превращению благоприятствует также низкое давление, но последнее противоречит требованию поставки водорода при высоком давлении. На практике температуру и давление ограничивают свойства материала реакционных труб.

В табл. 6.1.5 показано влияние изменений температуры, давления и соотношения пара к углеводородам на глубину превращения сырья. Глубина превращения измеряется содержанием остаточного метана на выходе реактора риформинга, которое иначе называется *проскакиванием метана*.

Таблица 6.1.5. Влияние рабочих параметров на глубину превращения сырья

Температура		Абсолютное давление		Соотношение пар/углерод	Мольная доля $\text{CH}_4$ на выходе, %мольн. (по сухому объему)
°F	°C	фунт/дюйм <sup>2</sup>	бар		
1500	815	350	24	3,0	8,41
1550	845	350	24	3,0	6,17
1600	870	350	24	3,0	4,37
1550	845	300	21	3,0	5,19
1550	845	400	28	3,0	7,09
1550	845	350	24	2,5	8,06
1550	845	350	24	3,5	4,78

**Реакция конверсии CO.** В отличие от риформинга, этой реакции благоприятствует низкая температура. Газ риформинга реагирует с водяным паром на железоксидном катализаторе при температурах от 600 до 700 °F (от 315 до 370 °C); нижний предел температуры определяется активностью катализатора. В установках с мокрой очисткой газа, в составе которых имеется метанизатор, для исключения чрезмерных температур в последнем CO необходимо удалять до значительно более низких уровней. На таких установках газ вновь охлаждают и пропускают через конвертор с медным катализатором при температурах от 400 до 500 °F (от 205 до 260 °C). В табл. 6.1.6 показано влияние температуры и соотношения пар/углерод на количество CO, остающегося после конверсии.

Таблица 6.1.6. Влияние параметров процесса на глубину конверсии

Температура на входе конвертора с железоксидным катализатором		Температура на входе конвертора с медным катализатором		Соотношение пар/углерод	Мольная доля CO на выходе, % по сухому объему
°F	°C	°F	°C		
600	315	—	—	3,0	2,95
700	370	—	—	3,0	4,07
600	315	—	—	5,0	1,53
700	370	—	—	5,0	2,33
600	315	400	205	3,0	0,43
600	315	500	260	3,0	0,94
700	370	400	205	3,0	0,49
700	370	500	260	3,0	1,04
600	315	400	205	5,0	0,19
600	315	500	260	5,0	0,46
700	370	400	205	5,0	0,21
700	370	500	260	5,0	0,50

## Другие процессы производства водорода

**Частичное (парциальное) окисление.** В процессе частичного (парциального) окисления углеводородное сырьё реагирует при высоких температурах с кислородом, образуя смесь водорода и окиси углерода. Поскольку роль катализатора играет высокая температура, номенклатура перерабатываемого сырья не ограничивается сравнительно легкими и чистыми его видами, что характерно для парового риформинга. Капитальные затраты на парциальное окисление велики, и при переработке легкого сырья процесс заменяют паровым риформингом. Однако для тяжелого сырья он остается единственным приемлемым методом.

В прошлом возможность применения парциального окисления для производства водорода рассматривалась ввиду ожидаемой нехватки легкого сырья. Процесс также может быть экономически целесообразным способом утилизации таких тяжелых высокосернистых отходов, как асфальт или нефтяной кокс, которые иногда бывает трудно удалить обычными способами.

Переработка всего асфальта и кокса нефтеперерабатывающего предприятия путем парциального окисления может давать больше водорода, чем требуется. Ввиду этого обстоятельства и того факта, что процесс парциального окисления становится экономически эффективным лишь при больших объемах производства, целесообразнее может оказаться производить водород в качестве побочного продукта, а в качестве основного — электроэнергию.

На рис. 6.1.4 показана блок-схема установки, производящей из асфальта в качестве основного продукта электроэнергию, а в качестве побочного — водород. Кроме углерода, асфальт содержит значительные количества серы, азота, никеля и ванадия (табл. 6.1.7). Значительная часть затрат связана с улавливанием этих компонентов.

Асфальт сначала превращают в газ в камере с огнеупорной футеровкой, в результате чего образуется смесь  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$ . Из-за высокой температуры метана образуется мало. Газ, выходящий из установки газификации, вначале быстро охлаждают в воде для

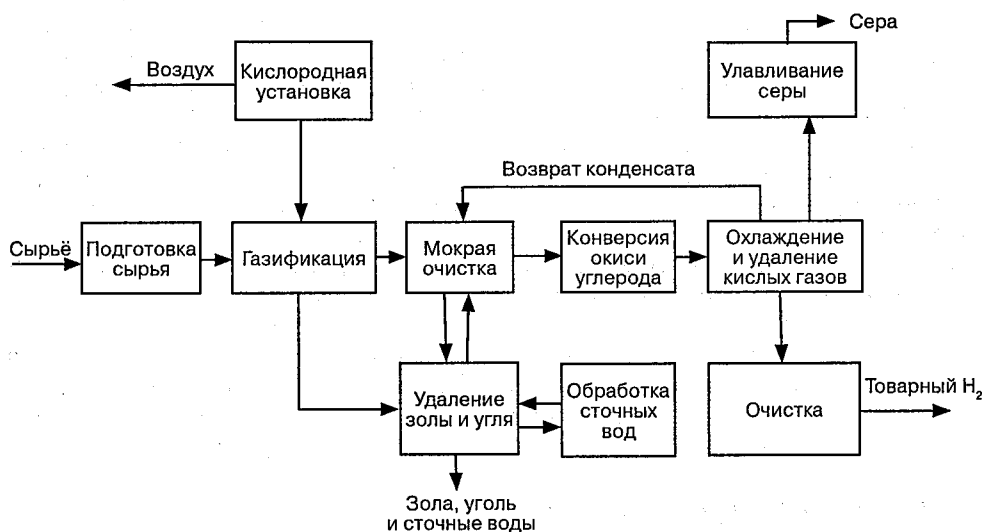


Рис. 6.1.4. Производство водорода методом парциального окисления

Таблица 6.1.7. Состав асфальта как сырья для парциального окисления

Показатель	Значение
Плотность при 15 °С, кг/л	1,169
Углерод, %масс.	85,05
Водород, %масс.	8,10
Азот, %масс.	0,80
Сера, %масс.	6,00
Зола, %масс.	0,05
Ванадий, г/т	600
Никель, г/т	200

удаления твердых частиц, в том числе металлов (в виде золы) и сажи. Металлы улавливают осаждением и фильтрацией, а сажу возвращают в установку газификации. Затем газ опять охлаждают и методом мокрой очистки избирательным растворителем улавливают  $\text{H}_2\text{S}$ . Удаление серы усложняется тем обстоятельством, что в установке газификации образуется значительное количество сероокиси углерода ( $\text{COS}$ ). Ее необходимо гидролизовать до  $\text{H}_2\text{S}$  либо использовать для мокрой очистки растворитель, способный улавливать  $\text{COS}$ .

Способ обработки водорода в такой системе зависит от того, какая его часть производится в качестве товарного продукта, а какая — потребляется в качестве топлива. Если товарный водород составляет сравнительно небольшую часть общего продукта, для отделения обогащенного водородом газа можно использовать мембранную установку. Затем его очищают в установке *PSA*. В случае когда требуется максимальное количество водорода, весь объем газа можно подвергнуть конверсии для превращения  $\text{CO}$  в  $\text{H}_2$  и затем пропустить его через установку *PSA*.

**Каталитическое частичное окисление.** В процессе каталитического частичного окисления, известного также под названием *автотермического риформинга*, легкое сырьё реагирует с кислородом, а образующаяся горячая смесь пропускается над катализатором риформинга. Ввиду наличия катализатора температура может быть ниже, чем при некаталитическом частичном окислении, что уменьшает расход кислорода.

Требования к сырью примерно такие же, как и к сырью для парового риформинга: можно перерабатывать легкие углеводороды от нефтезаводского газа до бензиновых фракций. В предотвращении закоксовывания значительную часть пара заменяет кислород, поэтому соотношение пар/углерод может быть ниже. Так как большой избыток пара не нужен, при каталитическом частичном окислении образуется больше  $\text{CO}$  и меньше водорода, чем при паровом риформинге. Ввиду этого он подходит в тех случаях, когда желателен большой выход  $\text{CO}$ : например, в роли синтез-газа как сырья для химических производств. Для частичного окисления необходима кислородная установка, что увеличивает затраты. Поэтому на водородных установках этот процесс применяют в основном лишь в особых случаях, например для восполнения нехватки водорода, производимого установками парового риформинга, или когда имеется готовый кислород.

### Улавливание побочных продуктов

Основные побочные продукты при производстве водорода — углекислый газ и водяной пар.

**Углекислый газ.** При наличии рынка сбыта может оказаться экономически целесообразным извлечение  $\text{CO}_2$ . Ранее он использовался главным образом в пищевой промышленности; в последнее время растут объемы его применения для закачек в целях повышения нефтеотдачи пластов. Водородные установки дают значительные количества  $\text{CO}_2$ : установка, производящая из природного газа 10 млн фут<sup>3</sup> (в н. у.) водорода в сутки (11 000 м<sup>3</sup>/ч), ежедневно сбрасывает в атмосферу 2,5 млн фут<sup>3</sup>, или 132 т,  $\text{CO}_2$ .

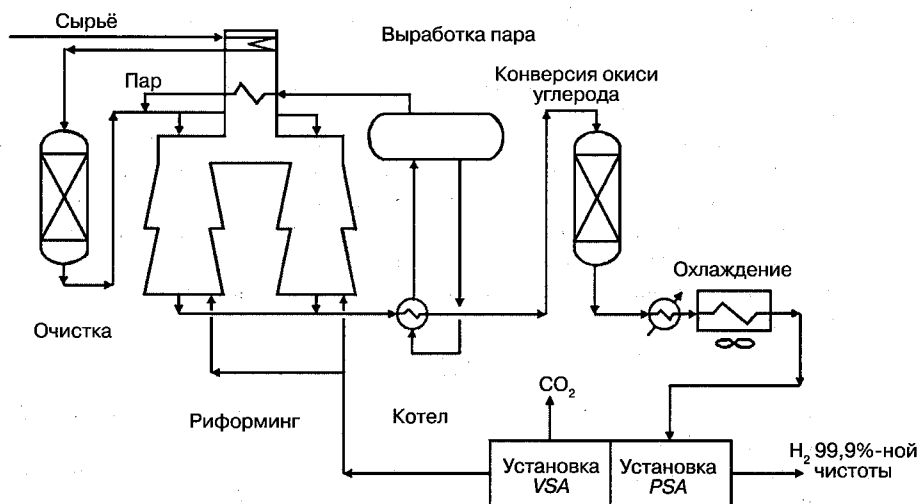
Извлекать  $\text{CO}_2$  удобнее всего на установках старой конструкции с мокрой очисткой. Они производят концентрированный поток  $\text{CO}_2$ , который нужно подвергнуть всего лишь удалению остаточных количеств  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{CH}_4$ , а затем компримировать.

На более современных установках с адсорбционной очисткой для извлечения  $\text{CO}_2$  можно применять короткоцикловую вакуумную адсорбцию (VSA) (рис. 6.1.5). Хвостовой газ из установки PSA компримируется и подается в установку VSA. Эта установка, в которой применяется вакуумная регенерация адсорбента, разделяет хвостовой газ на товарный  $\text{CO}_2$ , обогащенный водородом газ, который возвращают в установку риформинга, и обогащенный азотом газ, который сбрасывается в атмосферу.

Помимо отделения  $\text{CO}_2$ , установка VSA повышает общий выход водорода, извлекая его остатки, которые иначе были бы потеряны вместе с хвостовым газом.

Для извлечения  $\text{CO}_2$  перед установкой *PSA* можно установить систему мокрой очистки. Последнюю устанавливают также при реконструкции в целях повышения пропускной способности путем снижения нагрузки на установку *PSA*.

**Пар.** Большинство водородных установок производят пар, который главным образом используется на месте в технологических целях; избыток пара экспортируется за границы установки. Типичная установка с производительностью 50 млн фут<sup>3</sup> (в н. у.) водорода в сутки (56 000 м<sup>3</sup>/ч) с адсорбером *PSA* вырабатывает, в зависимости от схемы процесса, от 70 000 до 160 000 фунтов (от 30 до 70 т) избыточного пара в час. Установки с предварительным подогревом воздуха относятся к нижнему концу этого интервала, хотя выработку пара можно увеличить и на них, установив дополнительные горелки между радиантной и конвективной секциями печи.



**Рис. 6.1.5.** Извлечение побочного  $\text{CO}_2$

## Катализаторы

Водородные установки — один из наиболее емких потребителей катализаторов на нефтеперерабатывающем предприятии. В число катализируемых процессов входят гидрирование, паровой риформинг, конверсия окиси углерода и метанизация [7]. Удаление серы и галогенов фактически осуществляется твердыми адсорбентами, но для полноты рассматривается тоже здесь.

**Риформинг.** Из-за высоких температур и большой тепловой нагрузки реакций процесса катализатор размещают в реакционных трубах печи риформинга. Катализатор работает в жестких условиях — при температурах до 1600 °F (870 °C) и перепаде давлений около 40 фунт/дюйм<sup>2</sup> (2,8 бар). В качестве носителя, способного выдерживать такие условия, обычно применяют алюмооксидную керамику, хотя в некоторых более старых рецептурах используется алюминат кальция.

Активный агент катализатора риформинга — никель. На скорость реакции риформинга влияют диффузия реагентов и скорость подвода тепла. Поэтому катализатор изготавливают в виде колец; такая форма при минимальном перепаде давлений обеспечивает улучшенный массо- и теплоперенос. В целях дальнейшего улучшения теплопередачи большинство поставщиков производят катализаторы и других форм.

Срок службы катализатора даже на высокопрочном носителе ограничен как физическим разрушением, так и потерей активности. Особенно жестко воздействуют на катализатор циклические тепловые нагрузки: при нагревании трубы удлиняются, а катализатор в них оседает; когда трубы охлаждаются и сокращаются, катализатор подвергается смятию. Это может привести к образованию пустот в трубах, возникновению зон перегрева и в конечном счете к разрушению труб.

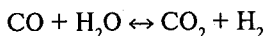
Основные яды — сера и хлориды, присутствующие в малых количествах в большинстве видов сырья. Серное отравление теоретически обратимо, и обработкой паром часто удается почти полностью восстановить активность катализатора. Однако на практике потеря активности может вызвать перегрев и закоксовывание катализатора до такой степени, что его приходится менять.

Хлориды — яды необратимого действия: хлор, соединяясь с никелем, образует летучий хлорид никеля. Никель мигрирует и перекристаллизуется, что вызывает снижение активности катализатора.

Катализатор чувствителен и к отравлению тяжелыми металлами и арсенидами, хотя в сырье они присутствуют редко.

Катализатор поставляется в виде оксида никеля. При пуске установки его подогревают горячим инертным газом, а затем паром. Когда катализатор нагревается до области нормальных рабочих температур, его обрабатывают водородом или легкими углеводородами, чтобы восстановить оксид до металлического никеля. Пар окисляет никель, но большинство катализаторов легко восстанавливается повторно.

**Конверсия окиси углерода.** Другая важная реакция в установке парового риформинга — конверсия окиси углерода:



Равновесие реакции зависит от температуры, причем большей глубине конверсии благоприятствуют низкие температуры.

В установках парового риформинга применяются два типа катализаторов конверсии окиси углерода: высокотемпературные железохромовые и низкотемпературные медно-цинковые.

**Высокотемпературная конверсия.** Катализатор высокотемпературной конверсии окиси углерода работает в интервале температур от 600 до 800 °F (от 315 до 430 °C). Он состоит в основном из магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и оксида хрома  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , добавляемого в качестве стабилизатора. Катализатор поставляется в виде  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{CrO}_3$  и перед применением должен быть восстановлен. Оксиды восстанавливаются водородом и окисью углерода в составе конвертируемого газа, и восстановление происходит естественным образом как часть процедуры пуска установки.

Если соотношение пар/углерод в сырье недостаточно высоко, восстанавливающая среда воздействует слишком глубоко и катализатор может восстановиться до металлического железа. Это обстоятельство создает осложнения, так как металлическое железо катализирует реакции Фишера — Тропша с образованием углеводородов. В более старых установках с мокрой очисткой это редко вызывало проблемы, так как соотношение пар/углерод в перерабатываемом газе составляло от 5 до 6, что слишком много для образования металлического железа. В более современных установках, которые перерабатывают сырьё с пароуглеродным соотношением ниже 3, катализатор конверсии медленно преобразуется в железо, в результате чего над катализатором образуются значительные количества углеводородов.

Для замедления (но не полного исключения) чрезмерного восстановления катализатор можно покрыть медью, которая ускоряет превращение CO. Ее активность при низких температурах повышается, но такой катализатор становится чувствительнее к отравлению серой и хлоридами.

Катализаторы высокотемпературной конверсии весьма износостойки. В исходном виде они не чувствительны к большинству ядов и обладают высокой механической прочностью. Однако они подвержены спеканию и, проработав при определенной температуре, при снижении последней теряют активность.

**Низкотемпературная конверсия.** Катализатор низкотемпературной конверсии окиси углерода работает в интервале температур от 400 до 450 °F (от 205 до 230 °C). Вследствие низкой температуры равновесие реакции сдвигается в благоприятную сторону и выход CO снижается.

Применение катализаторов низкотемпературной конверсии экономически целесообразно главным образом в установках с мокрой очисткой, окончательная очистка в которых осуществляется в метанизаторе. Основная выгода от конверсии — не дополнительный выход водорода, а меньшее остаточное содержание CO. Это уменьшает прирост температуры (и потери водорода) в метанизаторе.

В установках с адсорбционной очисткой низкотемпературная конверсия, как правило, не применяется, так как весь непревращенный CO извлекается в виде топлива для печи риформинга. Ее можно применять для повышения объема производства водорода путем реконструкции, так как низкотемпературная конверсия при той же пропускной способности реактора риформинга увеличивает выход водорода.

Катализатор низкотемпературной конверсии подвержен отравлению серой и хлоридами. Он также механически хрупок и чувствителен к жидкой воде, которая может вызвать размягчение с последующим образованием корки или закупориванием.

Катализатор поставляется в виде окиси меди на цинкооксидном носителе, и медь должна быть восстановлена путем нагревания потоком инертного газа с измеренным содержанием водорода. Реакция восстановления является сильно экзотермической и должна контролироваться.

**Метанизация.** В установках с мокрой очисткой окончательная очистка водорода осуществляется метанизацией, в ходе которой  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  превращаются в  $\text{CH}_4$ . Активный агент — никель на алюмооксидном носителе.

Катализатор имеет длительный срок службы, так как работает в сравнительно чистых условиях и не подвергается отравлению. Главная причина деактивации — закупоривание вследствие уноса в метанизатор растворов для извлечения  $\text{CO}_2$ .

Для катализатора наиболее опасен перегрев из-за высокого содержания  $\text{CO}$  или  $\text{CO}_2$ . Это может произойти вследствие отказа оборудования для извлечения  $\text{CO}_2$  или утечек в теплообменнике, предназначенном для быстрого охлаждения продуктов конверсии окиси углерода. Результаты прорыва  $\text{CO}$  или  $\text{CO}_2$  могут оказаться тяжелыми, так как при метанизации температура повышается на  $125^\circ\text{F}$  ( $52^\circ\text{C}$ ) на каждый процент  $\text{CO}$  и на  $60^\circ\text{F}$  ( $16^\circ\text{C}$ ) на каждый процент  $\text{CO}_2$ . Если нормальная рабочая температура в метанизаторе составляет около  $600^\circ\text{F}$  ( $315^\circ\text{C}$ ), то при масштабном прорыве газов она может достичь  $1300^\circ\text{F}$  ( $700^\circ\text{C}$ ).

**Очистка сырья.** Длительный срок службы катализаторов в современных установках по производству водорода в значительной мере обусловлен качественной очисткой сырья, в особенности от серы и хлоридов. Как правило, природные газы и другое легкое углеводородное сырьё содержат остаточные количества  $\text{H}_2\text{S}$  и органические соединения серы. Нефтезаводские газы, поступающие из установок каталитического риформинга, могут содержать органические соединения хлора.

Для их удаления сырьё необходимо гидрировать, чтобы преобразовать органические соединения серы в  $\text{H}_2\text{S}$ , который затем связывается оксидом цинка; органические соединения хлора преобразуются в  $\text{HCl}$  и улавливаются адсорбентом на основе щелочных металлов. Очистка осуществляется при температуре около  $700^\circ\text{F}$  ( $370^\circ\text{C}$ ); такая температура обеспечивает полноту гидрирования и наилучшее использование оксида цинка.

**Закоксовывание катализатора риформинга.** Для установок по производству водорода наиболее характерна проблема закоксовывания катализатора риформинга. Хотя внешне закоксовывание схоже с зарастанием труб нагревателей, необходимы дополнительные меры по его предотвращению. Надежность современных установок риформинга кроется, прежде всего, в пониженном коксообразовании, обусловленном технологией катализаторов и особенностями конструкции.

Хотя водородные установки чаще всего перерабатывают легкое, богатое метаном сырьё, такое как природный или легкий нефтезаводской газ, в связи с сезонными изменениями цен на сырьё, перерывами в поставках природного газа или простым установкам, производящим газ, зачастую приходится перерабатывать более тяжелое сырьё, в том числе СНГ и бензиновые фракции. Изменения в составе сырья могут быть непреднамеренными: например, при переключении на сырьё, поступающее от другой установки в составе НПЗ.

Главная из проблем, возникающих при переключении на переработку более тяжелого сырья, — закоксовывание катализатора риформинга. Из-за дополнительного количества углерода в сырье и необходимости увеличения подачи пара происходит некоторое снижение пропускной способности. При этом возрастает нагрузка на секцию конверсии  $\text{CO}$  и удаления  $\text{CO}_2$ . Величина этого эффекта зависит от сырья и конкретной установки. Закоксовывание же является более неотложной проблемой, так как оно может воспрепятствовать работе установки.

Закоксовывание наиболее вероятно на расстоянии одной трети от входа в реакционную трубу, где температура и содержание углеводородов достаточно высоки. В этой



зоне крекинг и полимеризация углеводородов могут происходить быстрее, чем удаление кокса при реакции с паром или водородом. После деактивации катализатора еще больше повышается температура и ускоряется коксообразование. При дальнейшем продвижении внутрь трубы соотношение углеводородов к водороду ( $\text{HC}/\text{H}_2$ ) снижается; соответственно, уменьшается и риск закоксовывания. Скорость коксообразования в значительной мере зависит от соотношения между активностью катализатора и скоростью подвода теплоты; более активный катализатор производит больше водорода при меньших температурах, снижая риск закоксовывания. В этой зоне реакционной трубы равномерность подвода теплоты особенно важна, так как пустоты в катализаторе или отклонения в его активности способны создавать локальные зоны перегрева, что ведет к ускоренному образованию кокса или разрушению труб.

Закоксовывание ведет к образованию зон перегрева в реакционных трубах и может давать характерные визуально обнаруживаемые полосатые узоры (англ. *giraffe necking*, *tiger tailing*). Оно повышает перепад давлений, снижает глубину превращения метана и может вызвать разрушение труб. Коксообразование можно частично замедлить, увеличив в целях изменения условий реакции соотношение пар/углерод, но самое эффективное решение — переход на катализатор риформинга, специально предназначенный для переработки тяжелого сырья.

Кроме реакций риформинга и конверсии, на катализаторе протекает ряд побочных реакций. В большинстве из них происходит образование или связывание углерода. Углерод, непрерывно отлагаемый на катализаторе, обычно успевает прореагировать с паром. При переработке тяжелого сырья углерод отлагается со значительно большей скоростью. Если не изменить условия процесса или не заменить катализатор, возможно нарастание углерода.

В реакциях риформинга метана обычно применяют никелевый катализатор на альфа-алюмооксидном керамическом носителе. Оксид алюминия проявляет кислотные свойства и промотирует крекинг углеводородов, что может вести к коксообразованию при переработке тяжелого сырья. В рецептуру некоторых катализаторов входит магнезиально-алюмооксидный шпинель, более нейтральный, чем альфа-модификация оксида алюминия. Это замедляет реакции крекинга на носителе и позволяет перерабатывать несколько более тяжелое сырьё, обычно в интервале кипения СНГ. Недостатки — трудность восстановления катализатора, если восстанавливающий газ не содержит водород, и возможность порчи катализатора вследствие его гидрирования при пуске установки.

Для дальнейшего повышения сопротивляемости к закоксовыванию в катализатор можно вводить щелочной промотор, обычно в виде поташа. Помимо снижения кислотности носителя, промотор катализирует реакцию пара с углеродом. Хотя кокс по-прежнему продолжает образовываться, он удаляется быстрее, чем нарастает. Такой способ применим для переработки бензиновых фракций с точкой кипения до  $350^\circ\text{F}$  ( $180^\circ\text{C}$ ).

В условиях печей риформинга поташ становится летучим и внедряется в катализатор в виде сложного соединения, медленно гидролизующегося с высвобождением КОН. Промотированный катализатор применяют лишь в верхней половине реакционных труб, так как именно там содержится больше всего углеводородов и наиболее велика вероятность закоксовывания. Кроме того, это предотвращает контакт поташа с наиболее горячими участками трубы и тем самым снижает скорость его миграции.

Катализаторы с щелочными добавками позволяют перерабатывать более широкий ассортимент сырья, но этот подход имеет свои недостатки. Кроме возможной миграции

поташа, которую можно уменьшить правильным выбором конструкции и рабочих условий, в некоторой степени снижается активность катализатора по сравнению с обычными катализаторами.

**Предварительный риформинг.** Другой способ уменьшения коксообразования в реакторе риформинга — предварительный риформинг сырья. Он осуществляется при низкой температуре на неподвижном слое высокоактивного катализатора в реакторе, расположенном перед реактором риформинга [1] (рис. 6.1.6). Входные температуры подбираются так, чтобы свести к минимуму риск коксообразования. Газ, выходящий из реактора предварительного риформинга, содержит только пар, водород, оксиды углерода и метан. Это позволяет использовать обычный катализатор риформинга метана. Такой способ применяется для различных видов сырья вплоть до легких керосинов. Недостаток — необходимость отдельного реактора и более сложная система предварительного подогрева.

Так как газ, выходящий из реактора предварительного риформинга, менее склонен к коксообразованию, основной процесс становится более неприхотливым. Отклонения в активности катализатора и интенсивности теплопередачи становятся менее опасными.

Предварительный риформинг, кроме того что он придает гибкость процессу, снижает расход топлива и выработку пара. Так как продукт реактора предварительного риформинга не содержит тяжелых углеводородов, его без риска коксообразования можно подогреть до более высоких температур, чем исходное сырьё. Предварительный подогрев до более высокой температуры снижает радиационную тепловую нагрузку и расход топлива, а также выработку пара.

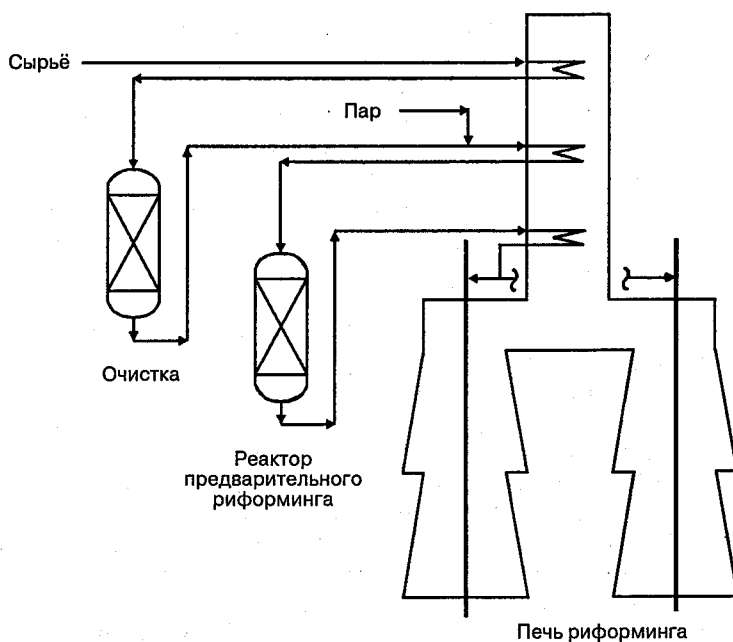


Рис. 6.1.6. Технологическая схема предварительного риформинга

## Конструкция установок риформинга

**Конструкция печей.** В конструкции печи парового риформинга должны быть решены проблемы, вызываемые крайне высокими температурами процесса. В их число входят тепловое удлинение, крекинг и перегрев. Высокие температуры предполагают применение редких сплавов: например, распространенным материалом труб является сплав *HP-45*, содержащий 25% хрома, 35% никеля и ниобий, вводимый для стабилизации структуры зерен сплава.

Удлинение труб при температурах риформинга составляет около 10 дюймов (250 мм) при типичной длине труб 40 футов (12 м). Удлинение компенсируется на холодном конце труб длинными гибкими металлическими рукавами (пигтейлами), соединяющими реакционные трубы со входным коллектором. Для опоры труб и поддержания их в состоянии постоянного натяжения в целях предотвращения поперечного изгиба применяется система уравнивания.

Сочетание легкого сырья и высокой теплопроводности водорода позволяет проводить риформинг при высоких скоростях теплопередачи, обычно превышающих 20 000 БТЕ/(ч·фут<sup>2</sup>) (63 000 Вт/м<sup>2</sup>). При таких скоростях теплота должна подводиться равномерно, чтобы исключить образование зон перегрева. В крупных печах подогрев осуществляется с обеих сторон труб и принимаются меры для обеспечения равномерной теплопередачи по их длине. Это достигается применением конструкций с излучающими стенками (печи с ярусными горелками) или расположением факелов напротив наиболее холодного участка труб (в конструкциях с верхним расположением горелок).

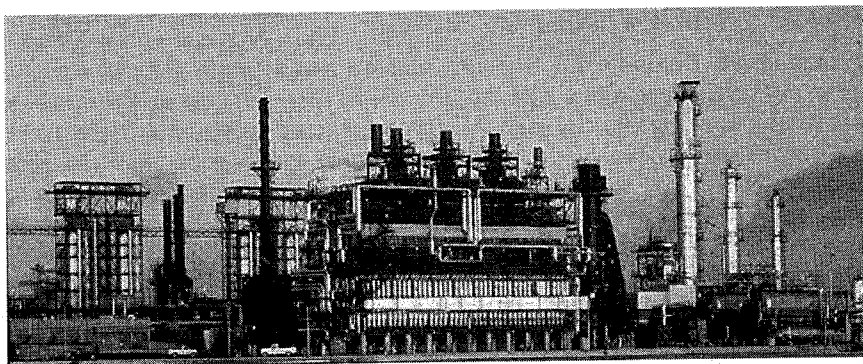
Так как катализатор набивается в трубы плотно, для минимизации перепада давлений реакционную смесь пропускают через ряд параллельных труб. В крупных печах таких труб несколько сотен. Тщательная набивка катализатора в реакционные трубы обеспечивает равномерное распределение потока.

Для разрешения проблем, связанных с этими факторами, разработано несколько конструкций печей риформинга: с ярусным (террасным), боковым, верхним и нижним расположением горелок. Эти конструкции кратко рассматриваются ниже.

**Печь с террасным расположением горелок.** Печь конструкции *Terrace Wall* компании *Foster Wheeler* была разработана для решения проблем высоких температур и скоростей теплопередачи при паровом риформинге. Эти печи имеют длинные, сравнительно узкие пламенные камеры с однорядным расположением реакционных труб по центру (рис. 6.1.7—6.1.9). Пламя горелок, расположенных в углублениях на нескольких ярусах по обеим сторонам трубного ряда, направляется вверх на наклонные стенки с огнеупорной футеровкой. Обычно применяется двухъярусное расположение горелок. Реакционные трубы подогреваются за счет излучения тепла раскаленными стенками, что обеспечивает весьма однородное и контролируемое распределение температур. Такая конструкция способствует предотвращению местного перегрева и отложению углерода на катализаторе. Реакционная смесь движется сверху вниз, а дымовой газ — снизу вверх. Над радиантной секцией печи располагается конвекционная секция. Крупные печи часто имеют две параллельно расположенные радиантные секции с общей конвекционной секцией.

Конструкция с излучающими стенками обеспечивает равномерную передачу тепла и устойчива к местным перегревам даже в случае закоксовывания катализатора. Вертикальная компоновка с расположением конвекционной секции над радиантной уменьшает занимаемую площадь.

Вертикальная тяга уменьшает потребную мощность вентиляторов; печь может быть рассчитана на работу при естественной тяге, т. е. без вентиляторов.



**Рис. 6.1.7.** Установка парового риформинга с печью конструкции *Terrace Wall*, расположенная на одном из североамериканских НПЗ. Объем производства водорода из природного или легкого нефтезаводского газа составляет свыше 120 млн фут<sup>3</sup>/сут (в пересчете на н. у.)

**Печь с боковым расположением горелок.** Такие печи схожи по конструкции с печами с террасным расположением горелок, за исключением того, что в них число ярусов обычно больше (как правило, их шесть). Для направления пламени на стенки применяются горелки специальной конструкции. Большое количество горелок позволяет точнее контролировать температуру реакционных труб.

**Печь с верхним расположением горелок.** В этой конструкции горелки располагаются на своде печи, а пламя направлено вниз (рис. 6.1.10). Реакционные трубы располагаются в несколько рядов, чередующихся с рядами горелок. Для создания требуемой формы факела применяются горелки специальной конструкции. Это необходимо для равномерного распределения температуры по длине труб. Технологический и дымовой газы движутся сверху вниз.

Многорядное расположение труб уменьшает затраты на установках с очень большой пропускной способностью, необходимой на крупных заводах по производству метанола или аммиачных заводах. Конвекционная секция располагается на уровне земли; это обеспечивает удобный доступ к вентиляторам и более прочный монтаж, но увеличивает занимаемую площадь. Количество горелок меньше, но они должны быть более производительными.

**Цилиндрическая печь (с нижним расположением горелок).** Такая печь имеет форму вертикального цилиндра; горелки располагаются веером в центре основания последнего. Трубы расположены в виде кольца вокруг горелок. Излучение горелок проходит через широкие зазоры между трубами и, отражаясь от стенок печи, подогревает наружную сторону трубного кольца, что обеспечивает равномерное распределение температуры. Технологический и дымовой газы движутся снизу вверх.

Такая конструкция применяется в небольших установках с одной печью риформинга и верхним пределом производительности от 5 до 10 млн фут<sup>3</sup> водорода в сутки (от 5500 до 11 000 м<sup>3</sup>/ч) в пересчете на нормальные условия. Так как горячий конец труб находится сверху, они закрепляются там и удлиняются книзу. Противовесы или пружинные подвески, применяемые на крупных установках, не нужны, что снижает капитальные затраты. Такие установки обычно собирают в цехе. Поэтому их габариты ограничены возможностями транспортировки.

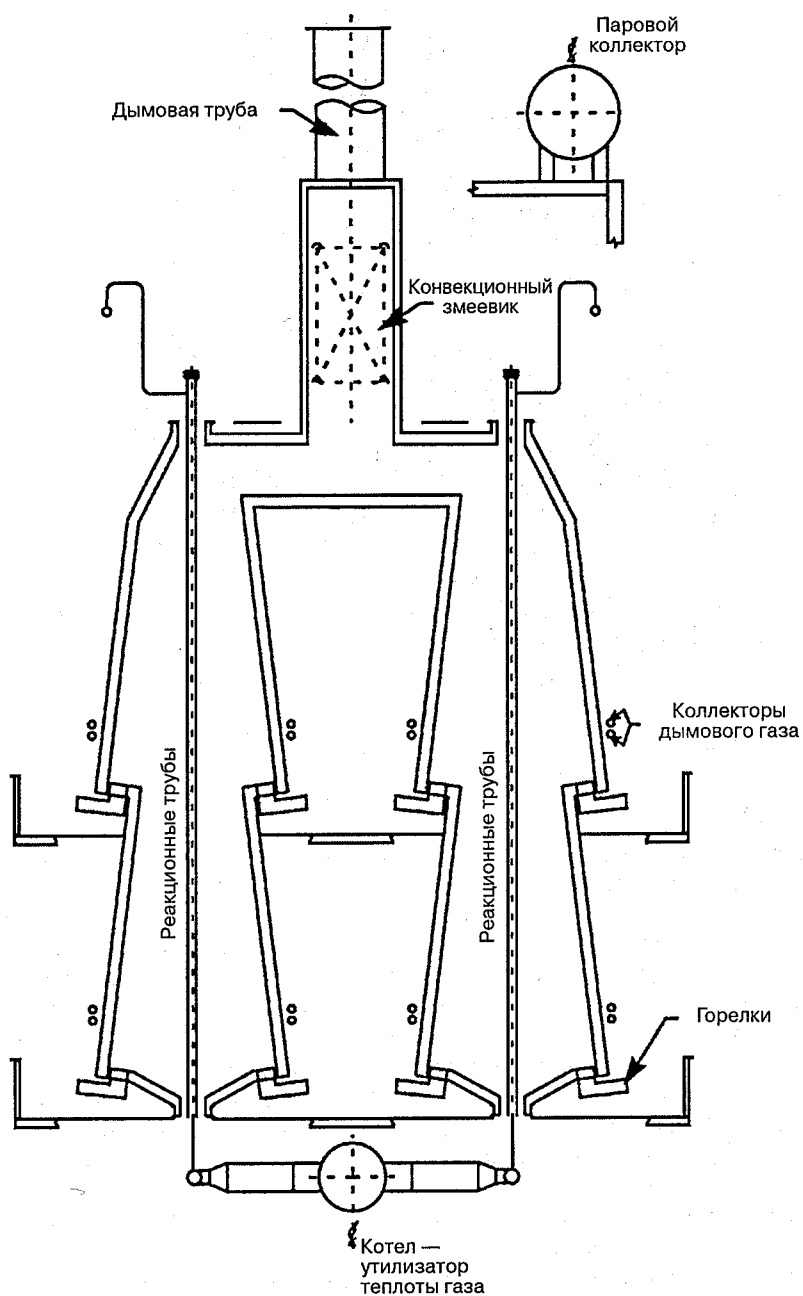


Рис. 6.1.8. Печь риформинга с естественной тягой

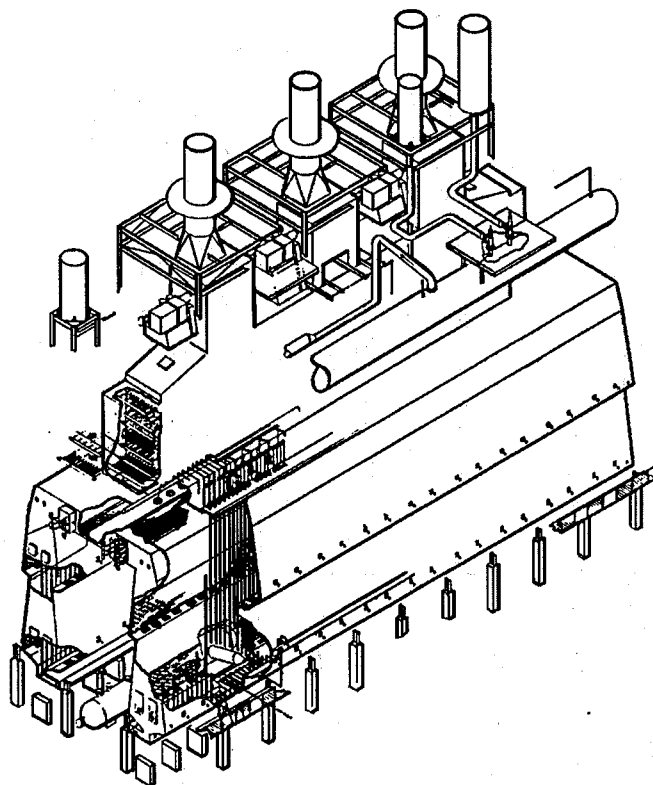


Рис. 6.1.9. Печь риформинга с ярусным расположением горелок (*Terrace Wall*)

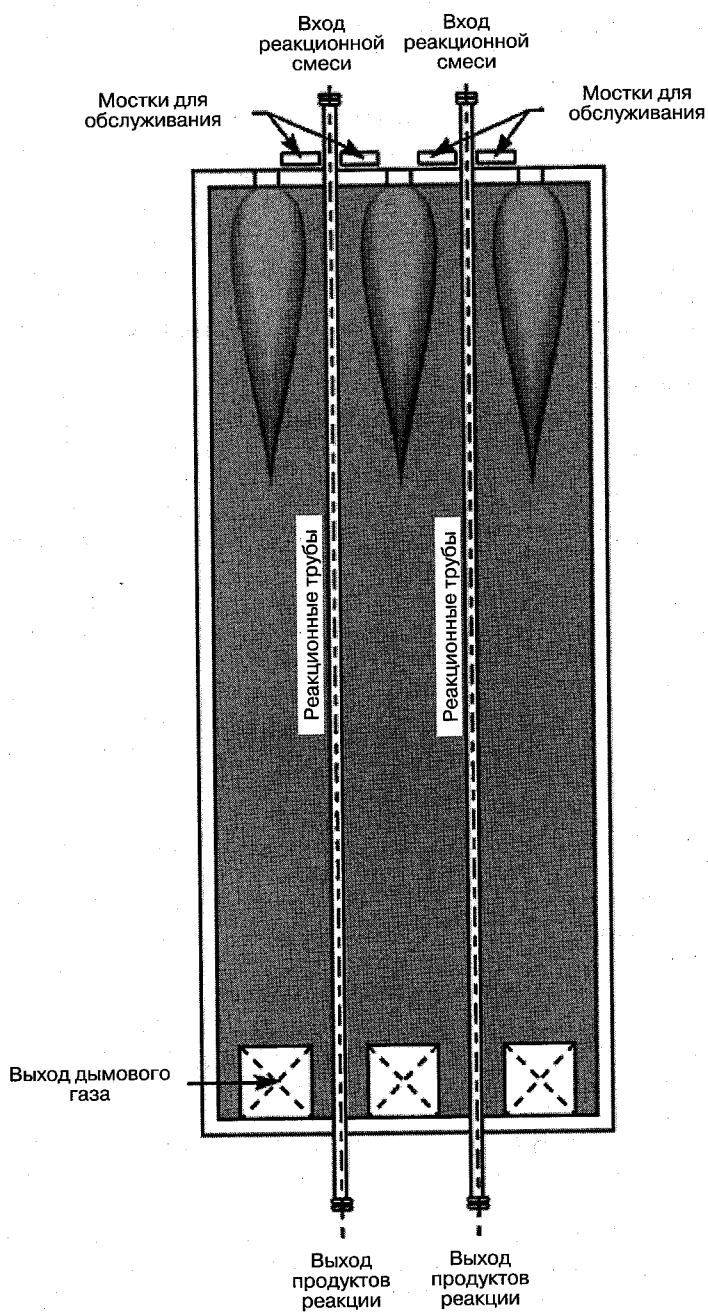
### Эксплуатация установки

При эксплуатации водородной установки выполняют несколько характерных операций. В их число входят загрузка катализатора в реакционные трубы, измерение температуры металла последних, а также отсечка поврежденных реакционных труб.

**Загрузка катализатора.** Цель этой операции — полностью заполнить 40-футовые (12-метровые) реакционные трубы, не оставляя пустот и не разрушая кольца катализатора. В первых печах трубы заполняли водой, куда погружали катализаторные кольца. Такую практику прекратили после того, как было обнаружено, что при пуске установки вода, удерживаемая в катализаторе, превращается в пар и разрывает кольца.

В настоящее время катализатор обычно сначала загружают в длинный тканевый рукав, который уже затем опускается в трубу. С помощью каната катализатор выгружают из рукава в трубу. При этом кольца падают с высоты всего лишь в несколько дюймов. Это медленный процесс, требующий встряхивания труб для предотвращения образования пустот и тщательного замера перепада давлений и объема катализатора, загружаемого в каждую трубу для гарантирования сплошной загрузки.

**Измерение температуры металла реакционных труб.** По мере становления технологии производства водорода конкурентное давление вынуждало эксплуатировать установки вблизи допустимых пределов, в том числе предельно допустимой температуры материа-



**Рис. 6.1.10.** Печь с верхним расположением горелок

ла реакционных труб. Во избежание разрыва труб на многих установках температуру металла труб измеряют ежесуточно и даже ежедневно. При этом используют оптические (инфракрасные) пирометры, так как термометры таких температур (от 1700 до 1800 °F, или от 930 до 980 °C) уже не выдерживают.

Кроме измерения температуры металла, важно выявить температурные отклонения, которые могут свидетельствовать о проблемах с катализатором. Деактивация последнего повышает температуру труб, так как для достижения той же глубины конверсии трубы необходимо подогреть до более высокой температуры. Отравление также часто вызывает отклонения в активности катализатора, что ведет к образованию зон перегрева и появлению специфических полосатых узоров. Возникновение таких узоров может быть вызвано и разрушением катализатора под воздействием циклических тепловых нагрузок либо закупориванием горячих труб.

Для измерения температуры или визуальной идентификации узоров необходим хороший обзор реакционных труб, желательно в направлении, перпендикулярном к их поверхности. Печи с террасным или боковым расположением горелок имеют в этом отношении преимущество, так как большинство из них оборудовано смотровыми окнами, позволяющими измерить температуру практически любой трубы. При многорядном расположении реакционных труб, характерном для печей с верхним расположением горелок, обзор возможен только с конца трубного ряда, что затрудняет точное измерение.

**Отсечка поврежденных труб.** Срок службы катализатора в значительной мере зависит от его состояния, которое, в свою очередь, может быть нарушено отравлением или высокими механическими напряжениями. Отравление вызывается серой или хлоридами, содержащимися в сырье или низкокачественном паре, тогда как источником механических напряжений являются циклические тепловые нагрузки. Металл труб имеет больший коэффициент теплового расширения, чем катализатор. При нагревании трубы удлиняются, а катализатор в них проседает. Остывая, трубы сокращаются; в кольцах катализатора развиваются трещины. После ряда циклов они могут разрушиться, закупоривая трубу или образуя пустоты.

Разрушение циклическими тепловыми нагрузками может быть усугублено высоким перепадом давлений в реакционных трубах. Иногда в целях снижения затрат применяют трубы меньшего диаметра, так как при той же площади внутренней поверхности уменьшается объем катализатора и масса труб. Однако в трубах меньшего диаметра перепад давлений больше, что ведет к большей нагрузке на катализатор. При остановках может быть легко превышено напряжение смятия катализатора, что ведет к его разрушению.

По мере ухудшения состояния катализатора начинают развиваться зоны перегрева, чреватые разрывом труб. Остановка печи для ремонта труб в такие моменты означает потерю продукции и излишние циклы нагревания и охлаждения. В таких случаях можно отсечь поврежденные трубы и изолировать их от процесса, что дает возможность продолжить работу. Для этого металлический рукав, соединяющий поврежденную трубу с коллектором, пережимают гидравлическим зажимом; при этом установка продолжает работать. Во многих случаях на это время перекрывают подачу сырья, продолжая подавать пар.

Трубы сами по себе также подвержены повреждению циклическими тепловыми нагрузками. При прогревании труб наружная, более горячая сторона удлиняется сильнее, чем внутренняя, что ведет к возникновению больших механических напряжений. При релаксации напряжений металл труб во время работы ползет. При охлаждении труб процесс повторяется в обратную сторону. Многократное повторение циклов нагревания и охлаждения может привести к возникновению трещин.



## ИНТЕГРАЦИЯ В СОВРЕМЕННОЕ НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕЕ ПРЕДПРИЯТИЕ

### Очистка

Для очистки водорода применяют множество различных процессов [4, 5]. Так как состав, расход и давление производимого водорода меняются в широких пределах, соответственно меняется и наилучший метод его очистки.

При выборе метода очистки необходимо учитывать следующие факторы:

- затраты (капитальные и эксплуатационные);
- выход водорода;
- чистоту продукта;
- профиль давлений;
- поведение при неполной загрузке;
- подтвержденную надежность.

**Мокрая очистка.** Для удаления таких кислых газов, как  $H_2S$  или  $CO_2$ , применяют системы мокрой очистки, в частности растворами амина или карбоната калия. Поскольку их функционирование во многом зависит от химической реакции, в них заложен широкий интервал давлений и пропускных способностей. Одно время они широко применялись для удаления  $CO_2$  на установках парового риформинга, но были впоследствии вытеснены установками адсорбционной очистки *PSA*. Исключение составили случаи, когда  $CO_2$  подлежал извлечению для последующего использования. На установках частичного окисления их продолжают применять для удаления  $H_2S$  и  $CO_2$ .

Системы мокрой очистки удаляют только кислые газы и тяжелые углеводороды и не способны удалять метан и другие легкие газы, поэтому на чистоту продукта влияют лишь частично. Вследствие этого их часто применяют в качестве предварительного этапа очистки либо при необходимости обессеривания обогащенного водородом газа, предназначенного для использования в качестве топлива.

**Адсорбционные установки *PSA*.** Процесс короткоциклового адсорбции твердым адсорбентом при переменном давлении разделяет загрязненный водород на высокочистый продукт высокого давления и хвостовой газ низкого давления, содержащий извлеченные примеси и некоторое количество водорода. Адсорбент регенерируют снятием давления и продувкой (рис. 6.1.11 и 6.1.12). Часть водорода, обычно от 10 до 20%, теряется вместе с хвостовым газом.

На рис. 6.1.11 показана схема потока через установку *PSA* на различных этапах цикла. На первом этапе загрязненный водород поступает снизу в первый адсорбер, а чистый водород выходит сверху. На втором этапе из первого адсорбера отбирается чистый водород, в то время как давление в нём частично сбрасывается в следующий адсорбер, находящийся под меньшим давлением. Такое уравнивание давлений играет ключевую роль для получения высокого выхода водорода в современных установках *PSA*. Затем адсорбент продувают чистым водородом из другого адсорбера, а продувочный газ направляют в систему хвостового газа.

Затраты на такую систему мало зависят от пропускной способности. Поэтому их целесообразнее применять при большой производительности по водороду, тогда как для систем мембранной очистки предпочтительнее установки с малой производительностью.

Процесс *PSA* — лучший выбор для парового риформинга, поскольку соединяет в себе высокую чистоту продукта, умеренную себестоимость и удобство интеграции в состав

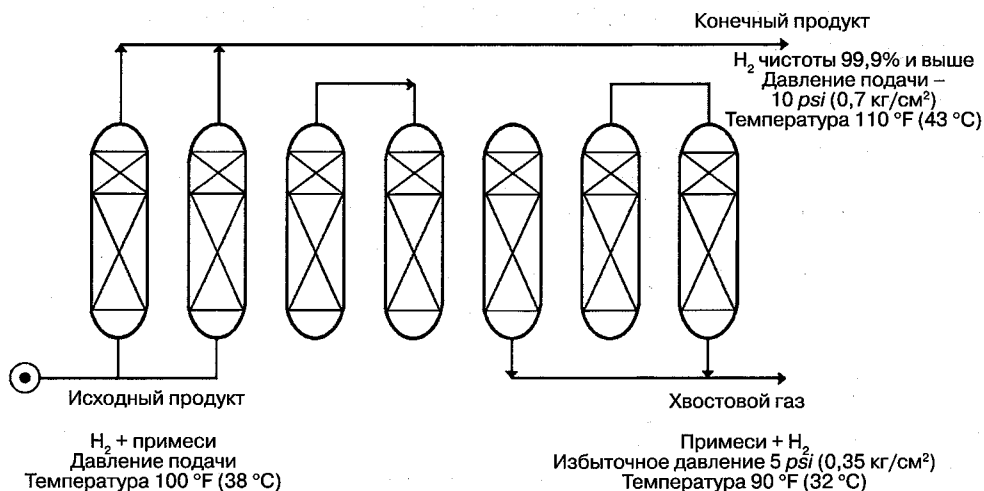


Рис. 6.1.11. Регенерация адсорбента на установке PSA

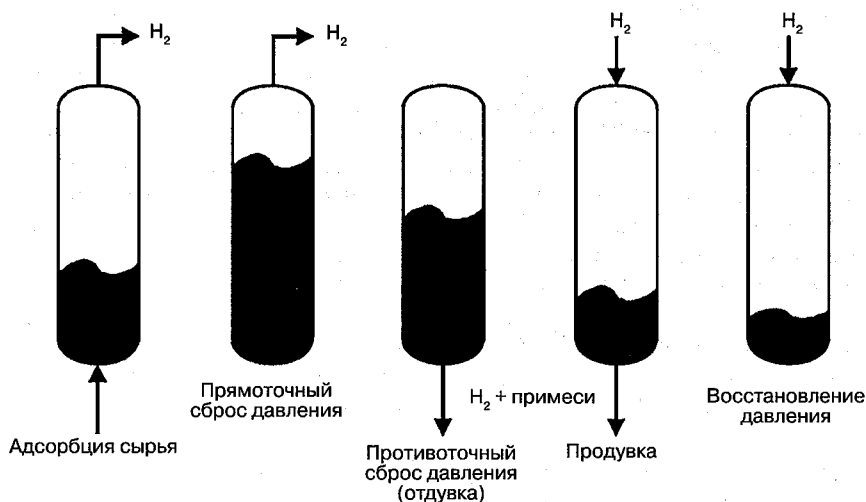


Рис. 6.1.12. Этапы процесса PSA

водородной установки. Его часто применяют для очистки нефтезаводских отходящих газов, где он способен конкурировать с мембранными системами.

Предел снижения загрузки составляет около 30% от расчетной; при дальнейшем снижении загрузки точность измерения расхода будет ограничена. Если применяются измерительные датчики для низких величин расхода, система может работать и при меньшей загрузке. Надежность установки весьма высока.

Одновременно перерабатывать на установке PSA синтез-газ парового риформинга и водородсодержащие углеводородные газы экономически нецелесообразно: это вызвало бы проблемы с топливным балансом и адсорбентом. Хвостовой газ PSA в установ-

ке парового риформинга в значительной мере состоит из  $\text{CO}_2$  и под низким давлением возвращается в печь риформинга в качестве топлива. Для поддержания топливного баланса установки хвостовой газ установки *PSA*, перерабатывающей углеводородные газы, должен подаваться в топливную систему под давлением. Переработка этих двух видов сырьевого газа на одной установке приведет к подаче в печь парового риформинга чрезмерного количества топлива — при том, что значительная часть  $\text{CO}_2$  синтез-газа будет компримироваться и поступать в топливную систему НПЗ. Кроме того, для переработки этих двух видов сырьевого газа применяются адсорбенты различных типов, и их сочетание ухудшило бы выход водорода.

**Установки мембранного разделения.** Принцип действия таких установок основан на различной скорости диффузии газов через полупроницаемые мембраны. Газы, которые диффундируют быстрее (в том числе водород), образуют проходящий поток, который выходит под низким давлением. Медленно диффундирующие газы не проходят через мембрану и выходят из установки под давлением, близким к давлению подачи сырьевого газа.

Не имея подвижных частей и переключающих клапанов, мембранные установки потенциально надежны. Главная опасность исходит от компонентов сырьевого газа (таких как ароматические углеводороды), разъедающих мембраны, и от жидкостей, способных закупорить их.

Мембраны изготавливаются в виде сравнительно небольших модулей; если нужно увеличить пропускную способность, просто увеличивают количество модулей. Поэтому затраты растут пропорционально пропускной способности, вследствие чего мембранные установки более конкурентоспособны при малой пропускной способности.

При проектировании мембранных установок необходимо найти компромисс между перепадом давлений (который определяет скорость диффузии) и площадью поверхности, а также между чистотой и выходом продукта. При увеличении площади поверхности возрастает выход быстро диффундирующих компонентов; но при этом увеличивается и выход медленно диффундирующих компонентов, что снижает чистоту продукта. При неполной загрузке соотношение между скоростью диффузии и площадью поверхности изменяется; в этом случае для поддержания постоянных условий лишние модули можно отключить.

**Криогенное разделение.** Принцип действия установок криогенного разделения основан на охлаждении газа и полной или частичной его конденсации. В зависимости от требуемой чистоты разделение может осуществляться путем простого испарения или дистилляции. Криогенные установки обходятся дороже, особенно при малой производительности. Отчасти это обусловлено тем, что для удаления замерзающих компонентов, таких как вода или  $\text{CO}_2$ , требуется предварительная обработка сырья. Поэтому их применяют в случаях, когда необходима большая производительность или нужно использовать их уникальные преимущества, к которым относится способность выделять множество различных продуктов из единого потока сырья. Одним из примеров является отделение легких олефинов от продукта установок *FCC*.

Выход водорода составляет около 95%; достижимая чистота превышает 98%. После конденсации компонента его дальнейшее фракционирование обходится дешевле.

## Сырьё

Наилучшее сырьё для парового риформинга — легкое, насыщенное и малосернистое; номенклатура сырья включает природный и нефтезаводской газы, СНГ, а также легкие

бензиновые фракции. Такое сырьё можно перерабатывать с высоким тепловым КПД. Капитальные затраты сравнительно невелики.

**Природный газ.** Природный газ — наиболее распространенное сырьё для водородных установок, так как он отвечает всем требованиям и обходится относительно дешево. Природный трубопроводный газ (табл. 6.1.8) содержит свыше 90% углеводородов  $C_1$  и  $C_2$  и всего лишь несколько процентов  $C_3$  и более тяжелых углеводородов. Он может также содержать остаточные количества  $CO_2$  и часто — значительные количества  $N_2$ . Азот влияет на чистоту товарного водорода; при необходимости его можно улавливать в установке *PSA*, но это повышает затраты.

Таблица 6.1.8. Типичный состав природного газа

Компонент	Доля, %об.
$CH_4$	81,0
$C_2H_6$	10,0
$C_3H_8$	1,5
$C_4H_{10}$	0,5
$C_5H_{12+}$	0,2
$N_2$	5,8
$CO_2$	1,0
Сера ( $H_2S$ , меркаптаны)	5 мл/м <sup>3</sup>
Всего	100,0

Очистка природного газа перед риформингом осуществляется сравнительно просто. Для предотвращения отравления катализатора риформинга необходимо удалить остатки серы, но ее содержание невелико; она содержится в основном в виде  $H_2S$  и меркаптанов. Серу улавливают оксидом цинка в сочетании с гидрированием.

**Нефтезаводской газ.** Хорошим сырьем для парового риформинга является легкий нефтезаводской газ, содержащий значительное количество водорода. Будучи побочным продуктом, он обходится сравнительно недорого. Методика его переработки зависит от состава, в особенности от содержания олефинов, пропана и более тяжелых углеводородов.

Олефины могут вызвать повышенное коксообразование. В установке гидрирования их конвертируют до насыщенных соединений; при этом вырабатывается тепло. Это обстоятельство может вызвать затруднения, если концентрация олефинов превышает 5%, так как реактор гидрирования будет перегреваться. Для охлаждения реактора можно предусмотреть рециркуляцию, но это повышает затраты и приводит к потерям тепла.

Тяжелые углеводороды нефтезаводского газа также могут образовывать кокс на катализаторе риформинга или в предварительном подогревателе. Если содержание  $C_3$  и более высших соединений в газе велико, для предотвращения нарастания кокса следует применять промотированный катализатор.

Если газ содержит более 50 %об. водорода и находится под достаточно большим давлением, водород можно концентрировать на установке мембранного разделения или на установке короткоциклового адсорбции при переменном давлении. Хвостовой или отходящий газ, всё еще содержащий значительное количество водорода, можно возвращать в печь риформинга в качестве сырья.

Нефтезаводские газы разного происхождения различаются по своей пригодности для переработки в водородной установке. Например, отходящий газ установки каталитиче-

ского риформинга содержит много насыщенных углеводородов, очень мало серы и зачастую очень много водорода (табл. 6.1.9). Он представляет собой превосходное сырьё для парового риформинга. В нём могут содержаться небольшие количества хлоридов. Они отравляют катализатор риформинга и поэтому должны быть удалены.

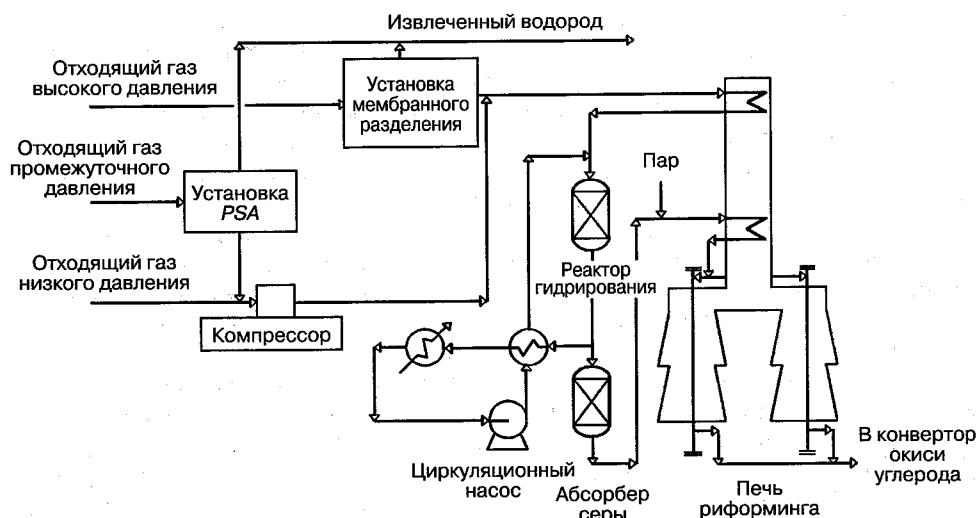
**Таблица 6.1.9.** Типичный состав отходящего газа установки каталитического риформинга

Компонент	Доля, %об.
$H_2$	75,5
$CH_4$	9,6
$C_2H_6$	7,6
$C_3H_8$	4,5
$C_4H_{10}$	2,0
$C_5H_{12+}$	0,8
Всего	100,0

Менее желательны ненасыщенные отходящие газы установок *FCC* и коксования. Такие газы содержат, кроме олефинов, значительные количества серы, которую нужно удалить до подачи газа в печь риформинга. Эти газы, как правило, непригодны для прямого производства водорода, так как его содержание слишком мало.

Отходящие газы установок гидроочистки занимают среднее положение. Они насыщены и пригодны для прямого применения в качестве сырья для парового риформинга. Содержание водорода и тяжелых углеводородов в значительной мере зависит от давления, под которым они подводятся. Как правило, требуется удаление серы.

На рис. 6.1.13 показана технологическая схема подготовки сырья трех видов для производства водорода. Отходящий газ высокого давления очищается в мембранной установке. Водород, выходящий из нее под промежуточным давлением, соединяется с отходящим газом промежуточного давления, который вначале очищают в установке *PSA*.



**Рис. 6.1.13.** Схема подготовки и очистки сырья различных видов

Отходящий газ низкого давления компримируют, смешивают с хвостовыми газами мембранной установки и установки *PSA* и используют как сырьё для парового риформинга. Схема также включает в себя контур рециркуляции для частичного охлаждения реактора гидрирования.

**Жидкое сырьё.** При благоприятных ценах может представлять интерес жидкое сырьё, такое как СНГ или бензиновые фракции. Последние обычно поставляются по цене низкооктанового моторного бензина, но там, где имеется избыток бензиновых фракций прямой перегонки, такое сырьё стоит дешевле. Жидкое сырьё может выступать и в качестве резервного, если возможно сокращение поставок природного газа.

Система подготовки сырья должна включать в себя уравнильный резервуар, насос подачи сырья и испаритель, обычно подогреваемый паром. Перед обессериванием сырьё опять подогревают. Сера в жидком сырье содержится в виде меркаптанов, тиофенов или более тяжелых соединений. Эти соединения стабильны и не удаляются окисью цинка, поэтому необходим реактор гидрирования. Как и в случае нефтезаводского газа, необходимо гидрировать также олефины, если они содержатся в сырье.

Для предотвращения нарастания кокса вследствие крекинга тяжелого сырья в печи риформинга применяется катализатор, промотированный углекислым калием. Если СНГ перерабатывается лишь изредка, во избежание закоксовывания часто возможно применять такой же катализатор, как и при переработке метана, при повышенном отношении пар/углерод. Для переработки бензиновых фракций необходим промотированный катализатор, если не предусмотрен реактор предварительного риформинга.

## УТИЛИЗАЦИЯ ТЕПЛА

Выбор той или иной системы утилизации тепла для новой установки по производству водорода представляет собой компромисс между такими факторами, как экологические нормы, эксплуатационные затраты и надежность. Их относительная значимость изменяется от проекта к проекту [2].

Из экологических норм наибольшее влияние на конструкцию установки оказывают предельные нормы содержания  $\text{NO}_x$  в атмосферных выбросах. Влияние других норм, таких как предельное содержание  $\text{SO}_x$  или регламентация сброса отходов в воду, минимально, так как обычно сжигается малосернистое топливо, а объемы выбросов, кроме дымового газа, незначительны. Выбор системы утилизации тепла может оказать решающее влияние на производство  $\text{NO}_x$ , так как он отражается на объеме сжигаемого топлива и температуре пламени. Предварительный подогрев воздуха горения снижает объем сжигаемого топлива, но итоговый уровень выхода  $\text{NO}_x$  может возрасти, так как на него сильно влияет температура пламени. Уменьшить выход  $\text{NO}_x$  способны другие, не влияющие на температуру пламени методы уменьшения количества сжигаемого топлива (например, предварительный риформинг или риформинг в теплообменнике). Все эти методы могут быть полезны также в случае ограничений на суммарное количество сжигаемого топлива — например, для увеличения производительности установки при существующих разрешениях на выбросы.

На капитальных затратах и эксплуатационных качествах установки благоприятно отражается выработка пара. Это простейший способ утилизации тепла, предпочтительный везде, где есть потребители избыточного пара (табл. 6.1.10). Дополнительные катализаторы не нужны; если применяется печь с террасным или боковым расположением горелок, установка может быть сооружена с расчетом на естественную тягу. При этом отпадает необходимость вентиляторов принудительной тяги и улучшается надежность.

Если же производимый пар не имеет большой ценности, предпочтительны варианты с предварительным подогревом воздуха, предварительным риформингом или риформингом в теплообменнике, хотя капитальные затраты в этих случаях будут выше.

**Таблица 6.1.10.** Экономические показатели предварительного подогрева воздуха по сравнению с выработкой пара\*

Эффект от предварительного подогрева воздуха	Сжигаемое топливо, млн. БТЕ	Произведенный пар, тыс. фунтов	Питательная вода котла, тыс. фунтов	Всего
Снижение за час	85,4	45,8	46,6	
Стоимость единицы (дешевое топливо):	0,95	2,20	0,44	
в ч, долл.	-81,17	100,66	-20,53	-1,04
в год, долл.				-8700
Стоимость единицы (дорогое топливо):	3,00	5,00	0,70	
в ч, долл.	-256,33	228,77	-32,65	-60,22
в год, долл.				-505 800

\* База для расчета: производительность 45 млн фут<sup>3</sup>/сут (50 000 м<sup>3</sup>/ч), 8400 рабочих часов в году.

### Предварительный риформинг

Высокоактивный катализатор позволяет проводить предварительный риформинг при меньшей температуре [1].

Сырьё смешивается с паром и пропускается через катализатор предварительного риформинга (рис. 6.1.6). В процессе риформинга температура падает. Затем сырьё снова подогревают и подают в главный реактор. Если сырьё тяжелее метана, его нагревает теплота, высвобождаемая при крекинге; если оно представляет собой жидкость либо тяжелый нефтезаводской газ, температура в реакторе может подниматься. Эта технология хорошо зарекомендовала себя. Единственно необходимое дополнительное оборудование, кроме реакторов, — змеевик предварительного подогрева в реакторе риформинга.

С другой стороны, такой способ позволяет утилизировать лишь ограниченные количества тепла, так как в целях предотвращения крекинга сырья температура на входе реактора ограничивается величиной около 930 °F (500 °C). Большая часть экономии энергии обусловлена возможностью повторного подогрева сырья до высоких температур. Так как на выходе реактора предварительного риформинга нет углеводородов тяжелее метана, риск крекинга невысок.

Высокоактивный катализатор чувствителен к деактивации, поэтому должна быть обеспечена возможность его замены в процессе работы.

### Риформинг в теплообменнике

Технологический газ, выходящий из печи, можно использовать как источник тепла для дополнительного риформинга. В трубы теплообменника набивают катализатор, а в камеру подают газ, выходящий из основного реактора. Растяжение труб компенсируют различными способами, один из которых показан на рис. 6.1.14. Горячий газ из основного реактора смешивается с газом, выходящим через открытый конец реакционных труб, и обтекает трубы снаружи. Преимущество риформинга в теплообменнике по сравнению с реактором предварительного риформинга заключается в том, что в нём могут быть до-

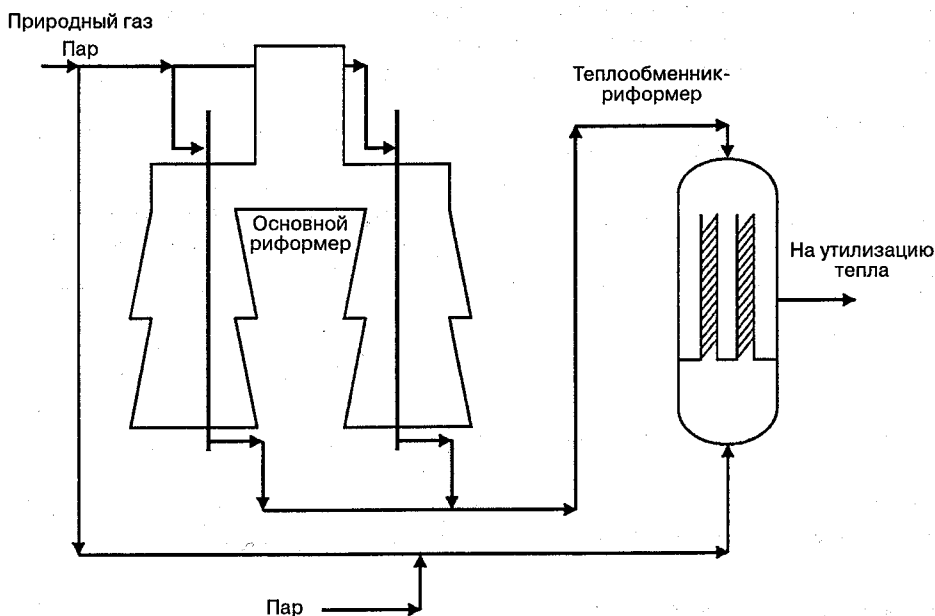


Рис. 6.1.14. Риформинг в теплообменнике

стигнуты более высокие температуры и получен больший выход водорода, хотя и за счет дополнительных затрат на оборудование.

Температура в теплообменнике-риформере ниже, чем в основном реакторе. Для компенсации можно повысить соотношение пар/углерод, что сдвигает равновесие реакции. При этом также сдвигается тепловая нагрузка в сторону меньших температур и улучшается тепловой баланс.

Главное преимущество риформинга в теплообменнике — снижение расхода топлива и выработки пара. Это снижение демонстрирует табл. 6.1.11: выработка пара снижается со 159 000 фунтов (72 т) в час без теплообменника-риформера до 77 000 фунтов (35 т) в час при его наличии. Сочетая риформинг в теплообменнике с предварительным подогревом воздуха, можно еще больше уменьшить выработку пара и расход топлива (до 21 000 фунт/ч).

Таблица 6.1.11. Расход энергоносителей с теплообменником-риформером и без него

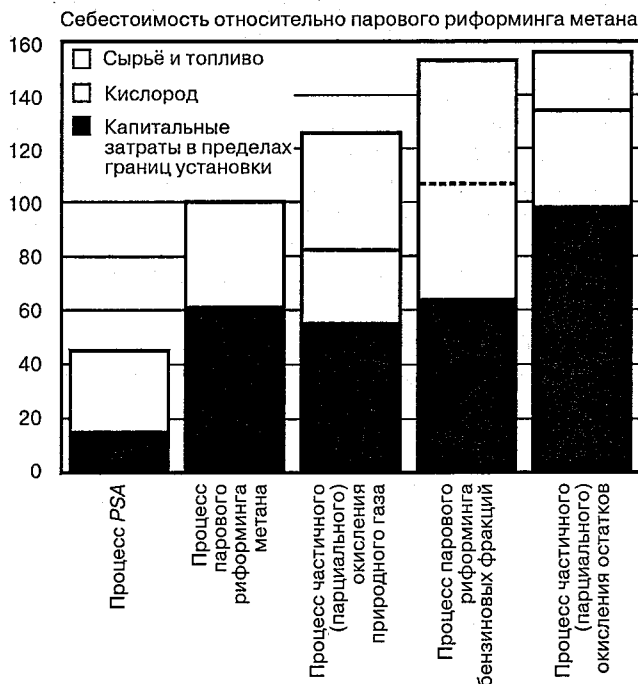
	Теплообменник-риформер		
	Базовый случай	Без подогрева воздуха	С подогревом воздуха
Выход водорода при н. у., млн фут <sup>3</sup> /сут	50	50	50
Температура в основном реакторе, °F	1500	1550	1600
Расход природного газа при н. у., млн фут <sup>3</sup> /сут:			
в качестве сырья	20,9	18,9	17,6
в качестве топлива	1,7	1,2	0,8
всего	22,6	20,1	18,4
Экспорт пара, фунт/ч	159 000	77 000	21 000



## ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ

### Зависимость от схемы процесса

Капитальные затраты на производство водорода иллюстрирует рис. 6.1.15, на котором сравниваются затраты на очистку сырья, паровой риформинг и частичное окисление. При наличии достаточных количеств водорода дешевле всего просто очистить его до нужной концентрации. В большинстве случаев этого недостаточно и водород приходится производить дополнительно.



**Рис. 6.1.15.** Себестоимость производства водорода при различных схемах процесса

На рис. 6.1.15 демонстрируется преимущество парового риформинга перед частичным окислением. В случае легкого сырья капитальные затраты в пределах границ установки для парового риформинга и частичного окисления примерно одинаковы. Но с учетом кислорода себестоимость последнего существенно возрастает. Капитальные затраты на риформинг для бензиновых фракций несколько выше, чем для природного газа. Стоимость бензиновых фракций зависит от способа ценообразования; они не могут конкурировать с природным газом, если поставляются по цене моторного бензина, как на рис. 6.1.15. При избыточном производстве низкооктановые бензиновые фракции могут поставляться по цене топлива или даже дешевле; в этом случае получение из них водорода путем парового риформинга может оказаться экономически целесообразным.

Для частичного окисления остаточных топлив необходимо значительное количество дополнительного оборудования, удаляющего сажу, золу и серу (см. рис. 6.1.4). Чтобы при таких затратах на дополнительное оборудование и кислород производство водорода было экономически целесообразным, тяжелое сырьё должно стоить намного дешевле,

чем природный газ. Существует дополнительная возможность применения частичного окисления для удаления таких продуктов, как нефтяной кокс или асфальт, которые обычно причисляют к отходам.

### Капитальные затраты

Если известны производительность установки парового риформинга, вид сырья и способ утилизации тепла, можно оценить величину капитальных затрат (обычно с точностью  $\pm 30\%$ ). Капитальные затраты на установку, производящую из природного газа 50 млн фут<sup>3</sup>/сут водорода в н. у. (56 000 м<sup>3</sup>/ч) и утилизирующую тепло выработки пара, составляют около 30 млн долл.

Затраты рассчитаны в пределах границ установки, сооружаемой на североамериканском побережье Мексиканского залива во II кв. 2002 г. до полного завершения монтажных работ, включая оборудование, показанное на рис. 6.1.3. Предполагается, что на участке нет подземных и наземных препятствий. В затраты не включены стоимость земельного участка, налоги, стоимость оформления и получения разрешительной документации, складское оборудование, надбавки и скидки, стоимость катализатора и сооружения, а также оборудование для технического обслуживания и ремонта.

### Выбор между производством и закупкой

В последние годы нефтеперерабатывающие предприятия получили экономически целесообразную альтернативу сооружению собственных водородных установок. Появилась возможность покупать водород как энергоноситель у одной из крупных промышленных газовых компаний. Такие компании обладают опытом производства и поставок многих промышленных газов, в том числе водорода, азота и кислорода, а некоторые из них располагают сетью трубопроводов, обеспечивающих надежность и экономию за счет объемов поставок.

### Реконструкция действующих установок

Изменения в продукции или номенклатуре сырья НПЗ часто требуют увеличения объемов производства водорода. Может оказаться целесообразным получать дополнительные объемы за счет реконструкции действующих установок, в особенности при их устаревшей конструкции.

Сложности в увеличении производительности могут быть связаны как с самим реактором, так и с удалением CO<sub>2</sub> либо с гидравлической системой и компримированием. Подвод тепла представляет собой меньшую проблему, и требуемые в этом отношении изменения часто автоматически разрешаются с реконструкцией гидравлической системы установки.

Для увеличения производительности можно применить ряд усовершенствований, уже упоминавшихся выше. Например, улучшение свойств металла реакционных труб дает возможность эксплуатировать установку при более высоких температурах и меньших соотношениях пар/углерод. Уменьшение расхода пара позволит увеличить скорость выработки водорода.

В установках с мокрой очисткой можно увеличить пропускную способность колонн, изменив их внутреннюю конструкцию или состав орошающего раствора.

Может оказаться целесообразным изменение производительности действующей установки *PSA*, но здесь ситуация несколько сложнее. Экономические показатели установок

PSA зависят от движения газа от одного адсорбера к другому в циклах сброса и восстановления давления. Это высокоинтегрированные установки, и их реконструкция может потребовать замены адсорбента, изменения циклов, увеличения количества адсорберов и сечений существующей трубопроводной системы и клапанов.

Один из не оправдавших себя вариантов — замена систем мокрой очистки на установки PSA. Ввиду потерь водорода с хвостовым газом PSA, такая замена на самом деле снижает производительность установки.

## РАСХОД ЭНЕРГОНОСИТЕЛЕЙ

Ниже приводится типичный расход энергоносителей для установки, вырабатывающей 50 млн фут<sup>3</sup>/сут водорода из природного газа в н. у.:

Сырьё	730 млн БТЕ/ч (770 ГДж/ч)
Топливо	150 млн БТЕ/ч (158 ГДж/ч)
Пар на экспорт, 600 фунт/дюйм <sup>2</sup> /700 °F	120 000 фунт/ч (54 т/ч)
Питательная вода котла	160 000 фунт/ч (72 т/ч)
Охлаждающая вода	900 галлон/мин (200 м <sup>3</sup> /ч)
Электроэнергия	400 кВт

## ЛИТЕРАТУРА

1. B. J. Cromarty, K. Chlapik, and D. J. Ciancio, "The Application of Pre-reforming Technology in the Production of Hydrogen," NPRA Annual Meeting, San Antonio, Tex., March 1993.
2. J. D. Fleshman, *Chem. Eng. Prog.*, 89(10), 20 (1993).
3. A. Fuderer, "Catalytic Steam Reforming of Hydrocarbons," U.S. patent 4,337,170, June 29, 1982.
4. M. H. Hiller, G. Q. Miller, and J. J. Lacatena, "Hydrogen for Hydroprocessing Operations," NPRA Annual Meeting, San Antonio, Tex., March 1987.
5. G. Q. Miller and J. Stoecker, "Selection of a Hydrogen Separation Process," NPRA Annual Meeting, San Francisco, March 1989.
6. *Physical and Thermodynamic Properties of Elements and Compounds*, United Catalysts, Inc., Louisville, Ky.
7. M. V. Twigg, *Catalyst Handbook*, 2d ed., Wolfe Publishing, London, 1989.
8. G. J. Lambert, W. J. A. H. Schoeber, and H. J. A. Van Helden, "The Hydrogen Balance in Refineries," Foster Wheeler Heavy Oil Processing and Hydrogen Conference, Noordwijk, The Netherlands, April 1994.



## **Часть VII**

# **ГИДРОКРЕКИНГ**



# Глава 7.1

## ИЗОКРЕКИНГ — ПРОЦЕСС ГИДРОКРЕКИНГА ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ВЫСОКОКАЧЕСТВЕННЫХ ТОПЛИВ И СМАЗОК

Алан Г. Бридж и Уджал К. Мухерджи

*Chevron Lummus Global*

*Richmond, California, and Bloomfield, New Jersey*

Гидрокрекинг играет ведущую роль в производстве топлив с высокой полнотой сгорания, экономичного сырья для нефтехимических производств и качественных смазочных материалов. Только путем гидрокрекинга можно преобразовать компоненты тяжелого нефтяного топлива в моторные топлива и смазочные материалы, качество которых не отстает от всё более ужесточающихся экологических требований и запросов рынка.

Процесс изокрекинга *Chevron Lummus Global (CLG)*, нашедший широкое применение за свое более чем сорокалетнее существование, обладает серьезными технологическими преимуществами в производстве бензина, средних дистиллятов и смазочных материалов. Оптимизация деятельности НПЗ — вопрос баланса. Всякая выгода имеет свою цену; усиление преимуществ в одном отношении происходит за счет потерь в каком-то другом. Процесс изокрекинга способствует достижению этого баланса, давая альтернативные преимущества в выборе вариантов приобретаемого сырья, выхода и качества продукта, выбора катализаторов и длительности цикла, технических условий, капитальных и эксплуатационных затрат, многосторонности и гибкости. Семейство аморфных и цеолитных катализаторов изокрекинга обеспечивает большую гибкость, эффективность и рентабельность процесса. В данной главе рассматривается технология процесса изокрекинга.

### ХИМИЯ ПРОЦЕССА ИЗОКРЕКИНГА

Процесс гидрокрекинга компании *CLG* получил название изокрекинга из-за необычайно высокого соотношения изопарафинов к *n*-парафинам в легких продуктах процесса. Высокое содержание изопарафинов повышает октановое число легких бензиновых фракций и придает средним дистиллятам исключительную текучесть при низких температурах. Кроме того, оно понижает температуры кристаллизации<sup>1</sup> авиационных керосинов и застывания дизельных топлив. В 1992 г. *CLG* улучшила возможности процесса при изомеризации тяжелых парафинов, введя в промышленную эксплуатацию процесс изодепарафинизации *Isodewaxing*. В сочетании с гидрокрекингом процесс *Isodewaxing* является наиболее экономичным способом получения базовых компонентов масел с высоким индексом вязкости и низкой температурой застывания.

Процесс изокрекинга уникальным образом соединяет в себе насыщение ароматических соединений с изомеризацией парафинов, давая продукты с привлекательным сочетанием качеств. Его продуктами являются:

- керосины с низкой температурой кристаллизации и большой высотой некоптящего пламени;

<sup>1</sup> Английский аналог термина «температура кристаллизации» (см. ГОСТ 5066) — *freeze point* (см. ASTM D-2386). — Примеч. науч. ред.

- дизельные топлива с низкой температурой застывания и высоким цетановым числом;
- тяжелые бензиновые фракции с высоким содержанием моноциклических углеводородов;
- легкие бензиновые фракции с высоким содержанием изопарафинов;
- тяжелые обогащенные водородом продукты, применяемые в качестве сырья для установок FCC, пиролиза, депарафинизации и гидрофинишинга масел.

В ходе процесса происходит преобразование тяжелых ароматических соединений с образованием средних дистиллятов. Последние обладают отличными характеристиками горения и могут использоваться как компоненты авиационных керосинов с большой высотой некоптящего пламени, а также дизельных топлив с высоким цетановым числом.

Тяжелый продукт обогащен водородом и отлично подходит в качестве сырья для производства масел, установок крекинга на этилен (пиролиза) и установок каталитического крекинга в псевдооживленном слое (FCC).

Изокрекинг может применяться в сочетании с другими процессами компании CLG, такими как *Isotreating* (для переработки легких дистиллятов), *Isodewaxing* или *LC-Fining* (для переработки вакуумных остатков). Их совместное использование позволяет не только перерабатывать практически любое сырьё — от остатков до дистиллятов крекинга, — но и производить, помимо сырья для установок FCC и нефтехимических производств, высококачественные средние дистилляты, СНГ, готовые базовые компоненты масел, бензиновые фракции и малосернистые котельные топлива.

## РОЛЬ ВОДОРОДА

При гидрокрекинге ароматические соединения сырья насыщаются водородом. Требуемое количество последнего зависит от состава сырья.

Техническую сторону вопроса иллюстрируют представленные данные о содержании водорода в сырье и продуктах на диаграмме Стэнгланда (рис. 7.1.1) [1]. Диаграмма устанавливает связь между содержанием водорода в углеводородах и их молекулярной массой, давая примерную картину содержания углеводородов в нефтяном сырье. Сравнивая

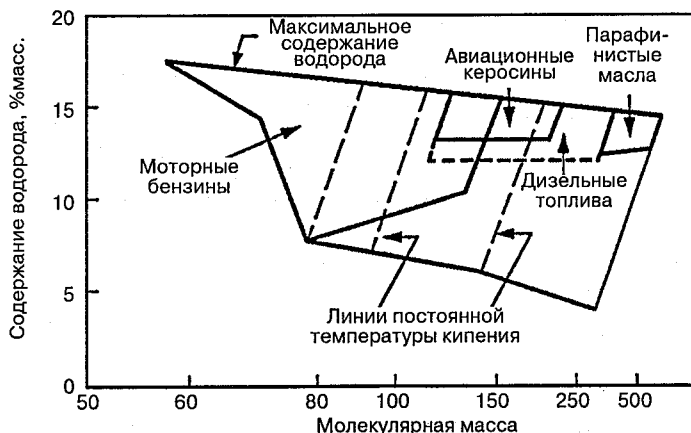


Рис. 7.1.1. Диаграмма Стэнгланда, показывающая содержание водорода в продуктах



характеристики различных видов сырья и продуктов, можно получить представление о процессах переработки, необходимых для превращения данного сырья в заданный продукт.

Верхняя линия на рис. 7.1.1 соответствует доле водорода в чистых парафинах, которые содержат его больше любых других членов данного гомологического ряда. Ароматические соединения содержат существенно меньше водорода и лежат значительно ниже линии парафинов. На диаграмме показаны области, представляющие наиболее важные продукты нефтепереработки — бензины, авиационные керосины и смазочные масла. Области средних дистиллятов и масел граничат с линией чистых парафинов. Ароматические соединения ухудшают качество этих продуктов. Несколько сложнее дело обстоит с областью бензинов, так как их октановое число повышают как богатые водородом изопарафины, так и ароматические углеводороды, которые содержат его значительно меньше.

Процесс легко адаптируется к изменениям в составе сырья. В табл. 7.1.1 приведены некоторые важные свойства дистиллятов прямой перегонки четырех распространенных сортов сырой нефти: аравийской легкой, суматранской легкой, китайской (Шэнгли) и российской (западносибирской). Общее содержание ароматических углеводородов в сырой нефти отражают высота некоптящего пламени керосинов, цетановое число дизельных топлив и индекс вязкости вакуумных газойлей. Дистилляты суматранской легкой нефти высокопарафинисты и содержат наибольшее количество водорода. В таблице также показано содержание серы в дистиллятах. Экологические нормы предъявляют всё более жесткие требования к содержанию серы в продуктах. Сера (хотя диаграмма Стэнглэнда и не отражает содержание этой важной примеси) встречается главным образом в ароматических компонентах сырья. Процесс изокрекинга эффективно удаляет ее, насыщая и расщепляя тяжелые ароматические углеводороды.

Таблица 7.1.1. Свойства дистиллятов сырой нефти\*

°F	Интервал кипения						
	400—500	500—650	650—800	800—1000			
	204—260	260—343	343—427	427—538			
°C							
Нефть, из которой получен дистиллят	Высота некоптящего пламени, мм	Содержание серы, %масс.	Цетановый индекс	Содержание серы, %масс.	Индекс вязкости	Содержание серы, %масс.	Индекс вязкости
Аравийская легкая	22	1,3	51	2,2	65	2,7	55
Суматранская легкая	27	0,1	60	0,1	75	0,1	60
Китайская (Шэнгли)	20	0,4	52	0,6	40	0,7	26
Российская (западносибирская)	20	1,1	49	1,8	46	2,3	35

\* Дистилляты разных сортов сырой нефти различаются по содержанию серы и характеристикам горения.

На рис. 7.1.2 показано содержание водорода в керосиновых и дизельных фракциях, а также в масляных дистиллятах, перечисленных в табл. 7.1.1. Снова четко прослеживается парафинистая природа индонезийской нефти. Вакуумные дистилляты российской и аравийской нефтей значительно беднее водородом. Содержание последнего в области



**Рис. 7.1.2.** Содержание водорода в дистиллятах четырех разных сортов сырой нефти. Некоторые нефти дают более богатые водородом дистилляты и могут быть преобразованы в готовые продукты при меньших затратах

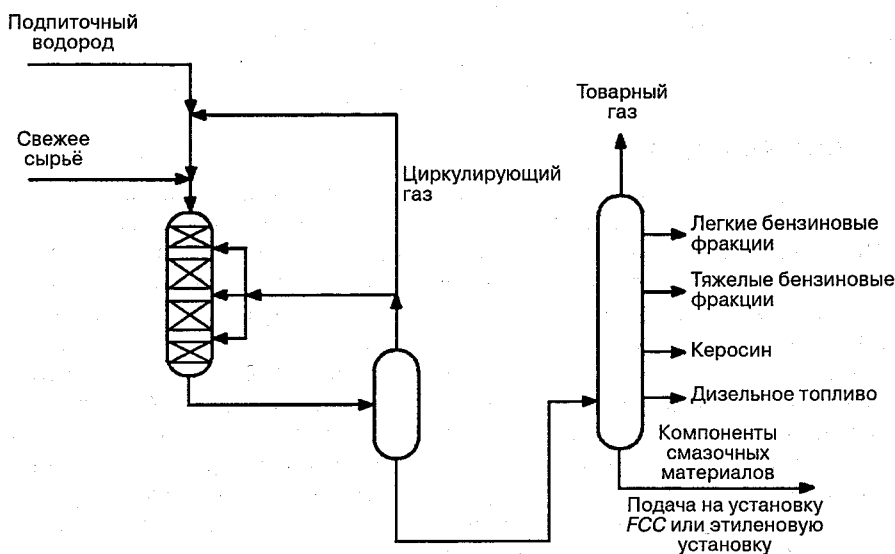
от легких до тяжелых дистиллятов Шэнгли менее переменчиво по сравнению с дистиллятами российской и аравийской нефтей. Задача НПЗ — превратить вакуумные газойли этих и других сортов сырой нефти в более ценные, обогащенные водородом продукты. Технология эффективного использования водорода *CLG* часто позволяет получать продукты лучшего качества, чем это требуется по техническим условиям. Поэтому в конечный продукт можно примешивать большее количество менее качественных продуктов прямой перегонки или крекинга, что увеличивает прибыль НПЗ без повышения цен.

## КОНСТРУКЦИИ УСТАНОВОК

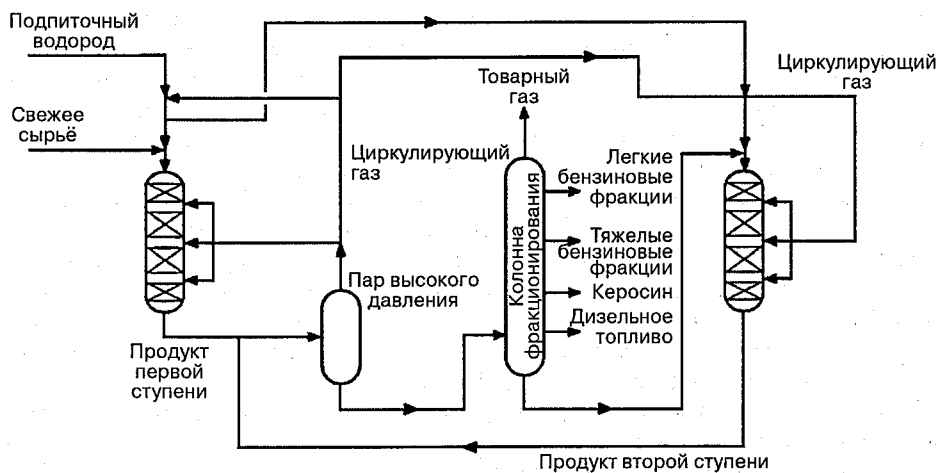
Установки изокрекинга представлены несколькими широко распространенными разновидностями.

*Одноступенчатая однопроходная установка* (рис. 7.1.3) — сравнительно недорогое решение для частичной конверсии в легкие продукты. Ее применяют в тех случаях, когда тяжелая нефть поставляется по цене базовых компонентов смазочных материалов или сырья для установок *FCC* либо этиленовых установок. Для переработки дизельных фракций в низкосернистое дизтопливо по той же схеме высокого давления, что и для тяжелых нефтей, применяется несколько вариантов. В новые или реконструируемые установки часто встраивают несколько параллельных реакторов изокрекинга для получения смазочных материалов.

*Двухступенчатая установка изокрекинга* (рис. 7.1.4) применяется тогда, когда нужен максимальный выход моторных топлив. В этом случае непревращенный продукт первой ступени подается во вторую ступень. Такая схема может быть рассчитана, в зависимости от ценности продукта, на максимальный выход средних дистиллятов или бензиновых фракций. Изменяя работу колонны фракционирования продуктов или применяя во второй ступени другой катализатор, можно в широких пределах изменять соотношение выходов авиационного керосина и дизельного топлива или средних дистиллятов и бензиновых фракций [2].



**Рис. 7.1.3.** Простейшая и наименее дорогостоящая схема одноступенчатого однопроходного изокрекинга, типичная для переработки тяжелых нефтей в компоненты смазочных материалов, в сырьё FCC или этиленовые установки



**Рис. 7.1.4.** Двухступенчатый изокрекинг обеспечивает полное превращение. Такая схема типична для оптимизации выхода моторных топлив, средних дистиллятов и бензиновых фракций

Совокупность процессов под общим названием «*оптимизированная частичная конверсия*» позволяет максимизировать выход выбранного продукта, перерабатывать сырьё переменного качества, изменять свойства продукта и в конечном итоге управлять превращением сырья исходя из рыночного спроса [3].

## КАТАЛИЗАТОРЫ

Катализаторы для гидрокрекинга негидроочищенного сырья содержат смесь гидроокислов (для крекинга) и сульфидов тяжелых металлов (для гидрирования).

Простейший способ приготовления катализаторов гидрокрекинга — пропитка тяжелыми металлами пор частиц гидроокисла, которым уже придана окончательная форма. Носитель может содержать ряд компонентов — оксиды кремния, алюминия, магния, титана и др. Эти оксиды могут существовать в формах с очень большой площадью поверхности. Соотношение между оксидами кремния и алюминия влияет на кислотность катализатора и, следовательно, на его активность при крекинге. Катализаторы с высоким содержанием оксида кремния обладают высокой кислотностью и высокой крекирующей активностью, и, наоборот, катализаторы с высоким содержанием оксида алюминия имеют низкую кислотность и низкую крекирующую активность.

Иногда для гидрокрекинга применяют цеолиты — кристаллические алюмосиликаты. Это очень активные компоненты катализаторов, значительно усиливающие крекирующую способность бифункциональных разновидностей. Они могут дать существенный прирост производительности за счет повышения выхода более легких продуктов. Цеолиты привносят в процесс подбора катализаторов возможность выбора между структурой выхода и активностью.

Ранний опыт работы *CLG* с импрегнированными катализаторами показал, что при гидрокрекинге негидроочищенного сырья наиболее активны катализаторы, содержащие гидрирующий компонент в высокодиспергированном виде. Поэтому *CLG* разработала катализатор, технология производства которого позволяла получить оптимальную дисперсию. Новые катализаторы, получившие название когелевых, изготавливаются не пропиткой уже сформированной подложки, а путем одновременного осаждения в гомогенный гель всех компонентов маточного раствора. После промывки, сушки и кальцинирования получается готовый катализатор с уникальными характеристиками.

Когелевые катализаторы гидрокрекинга показали свою чрезвычайную эффективность при переработке наиболее тяжелых компонентов вакуумных газойлей с большой концентрацией соединений азота. В табл. 7.1.2 показаны условия, при которых на опытной установке сравнивались характеристики первых когелевых и импрегнированных катализаторов. Для испытаний использовались три различных сорта вакуумных газойлей прямой перегонки калифорнийских нефтей от легкого (плотность 23,3 °API) до тяжелого (15,8 °API). Содержание азота составляло от 1700 до 5200 мг/м<sup>3</sup>. Импрегнированные катализаторы были представлены двумя типами — с высоким содержанием оксида кремния и с высоким содержанием оксида алюминия.

Данные табл. 7.1.3 дают понять, что лучшие характеристики имеют когелевые и импрегнированные катализаторы с высоким содержанием оксида кремния. Если на легком сырье наивысшую активность показывают кремнеоксидные катализаторы, то с тяжелым сырьем лучше всего работают когелевые. Определяющая роль когелевых катализаторов при переработке тяжелых вакуумных газойлей — более полное деазотирование сырья. Иными словами, когелевые катализаторы лучше всего подходят для гидрокрекинга тяжелого сырья с высоким содержанием азота.

Таблица 7.1.2. Условия испытания катализаторов изокрекинга на калифорнийских газойлях

	Интервал кипения, °F (°C)	Плотность, °API	Содержание азота, мг/м <sup>3</sup>	Давление, фунт/дюйм <sup>2</sup> (кг/см <sup>2</sup> )	Температура катализатора, °F (°C)
Легкое сырьё	600–710 (316–377)	23,3	1700	1600 (112)	710 (377)
Промежуточное сырьё	600–900 (316–482)	19,8	2900	1800 (126)	732 (389)
Тяжелое сырьё	700–980 (371–527)	15,8	5200	2000 (140)	763 (406)

\* Для сравнения катализаторов гидрокрекинга на опытной установке использовалось калифорнийское сырьё с высоким содержанием азота.

Таблица 7.1.3. Результаты испытания катализаторов изокрекинга на калифорнийских газойлях\*

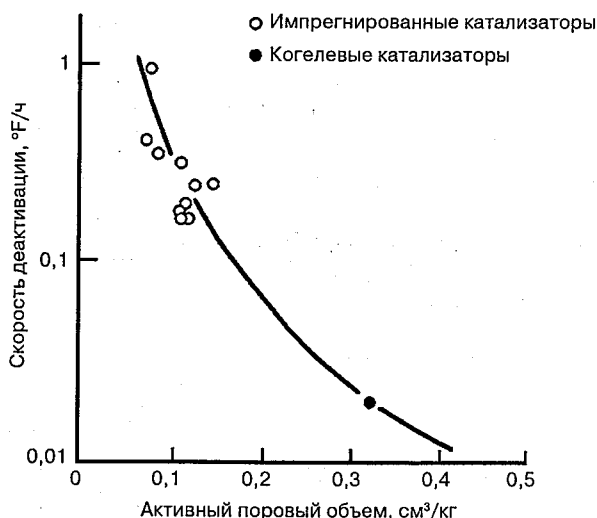
	Тип катализатора		
	Аморфный импрегнированный с высоким содержанием оксида кремния	Аморфный импрегнированный с высоким содержанием оксида алюминия	Аморфный когелевый
Легкое сырьё	0,27*	0,17	0,21
Промежуточное сырьё	0,21	0,15	0,20
Тяжелое сырьё	0,46	0,33	0,46
Легкое сырьё	9,4	5,9	7,3
Промежуточное сырьё	5,3	4,5	5,6
Тяжелое сырьё	4,5	4,9	5,5

\* Кинетические константы первого порядка для температур ниже 550 °F (288 °C) для легкого и промежуточного сырья и 650 °F (343 °C) для тяжелого сырья. Единица измерения — ч<sup>-1</sup>.

Способность когелевых катализаторов справляться с тяжелым сырьем наглядно продемонстрировали долговременные испытания, проводившиеся для измерения скоростей деактивации. Когелевые катализаторы деактивировались (загрязнялись) на порядок медленнее, чем различные кремнеоксидные. Это иллюстрирует рис. 7.1.5, на котором показана связь скоростей деактивации различных аморфных катализаторов с активным поровым объемом. Активный поровый объем равен суммарному объему пор, размеры которых попадают в довольно узкий интервал, требуемый для оптимального превращения вакуумных газойлей. Высокая стабильность когелевых катализаторов — результат более однородного диспергирования гидрирующих компонентов и уникального распределения размеров пор. Это сочетание крайне важно для эффективной переработки тяжелого сырья.

Лаборатория CLG в Ричмонде создала полное семейство аморфных когелевых катализаторов изокрекинга. Оно состоит из катализаторов, исключительная стабильность которых дополняется возможностями избирательного деазотирования, глубиной превращения сырья в средние дистилляты с большим выходом (авиационных керосинов и дизельного топлива) и высококачественные базовые компоненты масел.

Добавление небольших количеств цеолитов в когелевые и другие аморфные катализаторы улучшало их крекирующую способность. НПЗ, ориентированные не на максимальное производство дизельного топлива, а на удовлетворение сезонного спроса на автомобильный бензин и авиационное топливо, обнаружили, что аморфные катализаторы с цеолитными компонентами способны давать больший выход легких продуктов. CLG



**Рис. 7.1.5.** Сравнение скоростей загрязнения когелевых и импрегнированных катализаторов при переработке тяжелого сырья. Первые показывают значительно более высокую стабильность и длительный рабочий цикл, чем другие аморфные катализаторы

назвала такие катализаторы *аморфно-цеолитными*, так как оба компонента в равной мере вносят свой вклад в характеристики катализатора.

Третью категорию катализаторов гидрокрекинга *CLG*, называемых *цеолитными*, составляют некогелевые катализаторы с высоким содержанием цеолитов, предложенных *Chevron* в 1980-х гг. для производства бензиновых фракций. Их характеристики рассмотрены ниже в разделе «Выход и качество продуктов».

Недавно *CLG* представила совершенно новый ряд цеолитных катализаторов (на основе цеолитов нового типа), дающих выход средних дистиллятов не хуже ее собственных когелевых катализаторов, которые занимают ведущее положение в отрасли. Кроме того, компания успешно внедрила в эксплуатацию цеолитный катализатор *ICR-220* на благородных металлах, обладающий такой же избирательностью к средним дистиллятам, как и высокоизбирательный к ним когелевый катализатор *ICR-120*.

Правильный подбор катализатора может обеспечить полную гамму желаемых продуктов из самого различного сырья — от легких бензиновых фракций до деасфальтизатов. Широко распространен способ улучшения рециркулята установок *FCC* путем гидрокрекинга. Номенклатура продуктов зависит от страны, региона и НПЗ. Производство высококачественных средних дистиллятов и смазочных масел приносит хорошую прибыль во многих регионах, и гидрокрекинг остается единственным процессом, обеспечивающим требуемые превращения сырья.

Высокопроизводительные катализаторы с широким спектром характеристик обладают следующими достоинствами [4, 5]:

- высокой активностью и сопротивляемостью загрязнению, что снижает капитальные затраты и расход водорода;
- повышенным выходом целевых продуктов;
- соответствием качества продуктов предъявляемым требованиям;
- длительным сроком службы катализаторов в сочетании с хорошей регенерируемостью;

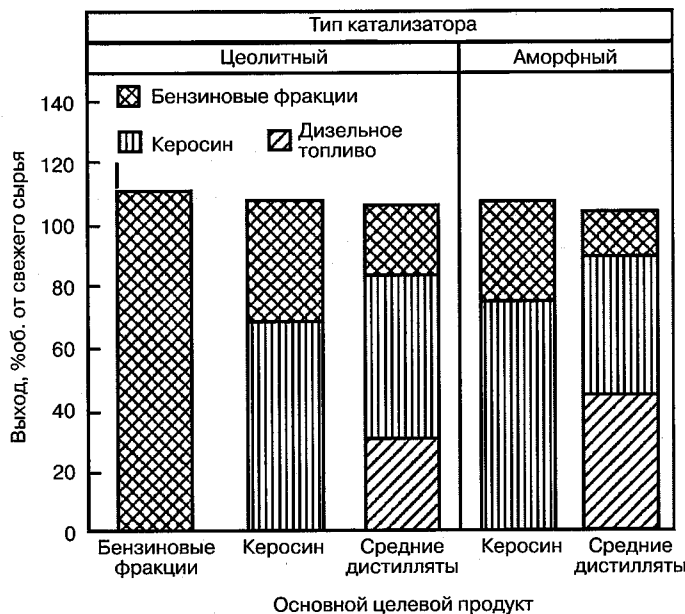
- постоянством выхода и качества продуктов в течение цикла работы катализатора;
- гибкостью номенклатуры продуктов;
- приспособляемостью к переработке тяжелого сырья путем изменения рабочих условий между ступенями реакций.

## ВЫХОД И КАЧЕСТВО ПРОДУКТОВ

Важнейшее свойство катализаторов гидрокрекинга — способность давать высокий выход целевых продуктов. На рис. 7.1.6 показаны различные структуры выхода, обеспечиваемые процессом изокрекинга при продуманном выборе катализаторов и проектных параметров.

Для получения максимального выхода средних дистиллятов применяют аморфные катализаторы *ICR-106* и *ICR-120* или цеолитные катализаторы *CLG* нового поколения. Установки изокрекинга, использующие такие катализаторы, способны давать в сумме (керосин и дизельное топливо) до 95 %об. средних дистиллятов, производя в то же время менее 15 %об. бензиновых фракций.

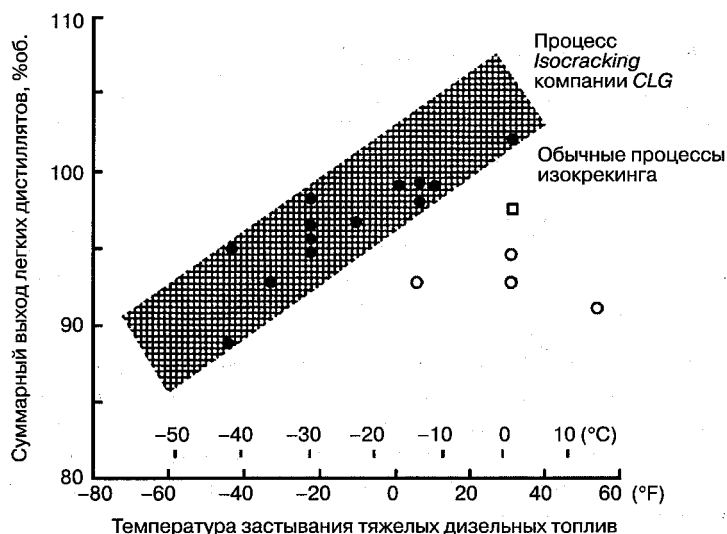
Аморфные катализаторы обеспечивают лучшую текучесть продуктов при пониженных температурах, чем другие катализаторы гидрокрекинга, но не за счет выхода (рис. 7.1.7). Катализаторы процесса *Isocracking* дают на 5–10% больший выход качественных средних дистиллятов, температура застывания которых ниже на величину до 22 °С. Кроме того, качество продуктов процесса *Isocracking* в конце цикла работы катализатора лучше, чем у других процессов. Для некоторых катализаторов характерно постепенное повышение содержания ароматических углеводородов в ходе цикла, что существенно ухудшает характеристики горения средних дистиллятов. Напротив, катализаторы *Isocracking* обе-



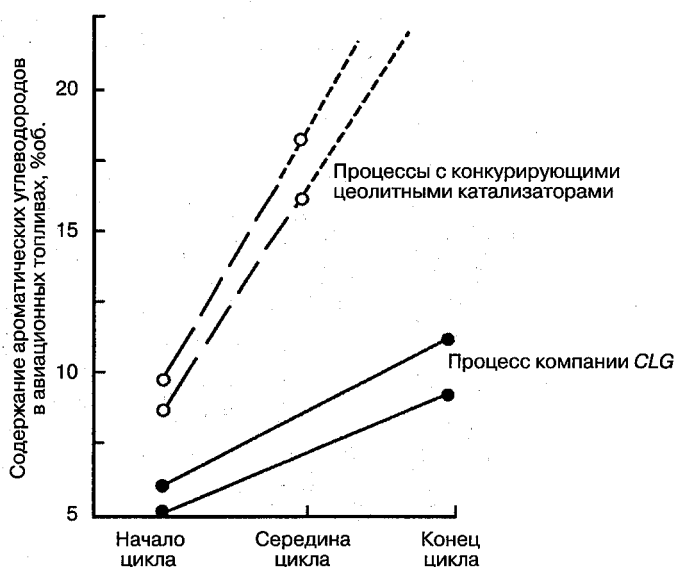
**Рис. 7.1.6.** Выход продуктов, полученных с использованием различных катализаторов. Правильный подбор последних позволяет получать целевую гамму продуктов из широкого ассортимента сырья

спечивают постоянство качества продуктов в течение всего цикла. На рис. 7.1.8 показано изменение качества получаемых авиационных топлив в ходе процесса.

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) — нежелательные побочные продукты, образующиеся в ходе сложной последовательности химических реакций,



**Рис. 7.1.7.** Выход и качество средних дистиллятов. Катализаторы процесса *Isocracking* дают на 5–10% больший выход средних дистиллятов с температурой застывания до  $-40^{\circ}\text{F}$  ( $-40^{\circ}\text{C}$ )



**Рис. 7.1.8.** Содержание ароматических углеводородов в авиационных топливах при гидрокрекинге вакуумных газойлей ближневосточной нефти. Катализаторы процесса компании CLG обеспечивают низкое содержание ароматических углеводородов и большую высоту некоптящего пламени продукта в течение всего цикла



протекающих в типичных условиях гидрокрекинга [6]. При переработке тяжелого прямогонного сырья с применением цеолитных катализаторов и рециркуляцией промежуточных продуктов ПАУ отлагаются на холодных частях оборудования. Это нарушает работу установки гидрокрекинга. Чтобы предотвратить отложение ПАУ, на большинстве установок гидрокрекинга приходится отводить тяжелый продукт. Правильно выбрав конструкцию установки и применяя когелевые катализаторы, менее подверженные этому явлению, чем цеолитные, можно ограничить образование ПАУ и свести к минимуму время простаивания установки.

При производстве средних дистиллятов аморфно-цеолитные катализаторы ICR-142 можно применять как в первой, так и во второй ступени. Этот катализатор особенно подходит для установок изокрекинга, производящих компоненты для последующего получения смазочных материалов.

### Производство средних дистиллятов

Двухступенчатые установки изокрекинга на аморфных катализаторах дают очень большой выход авиационного и дизельного топлив. Средние дистилляты, производимые второй ступенью, по характеристикам горения значительно превосходят продукты, производимые из аналогичного сырья одноступенчатыми установками. В табл. 7.1.4 пока-

**Таблица 7.1.4.** Выход и качество продуктов при изокрекинге вакуумных газойлей аравийской нефти<sup>1</sup>

Сырьё				
Происхождение	Вакуумные газойли аравийской нефти			
Плотность, °API	33,8			
Содержание серы, г/т	8,0			
Содержание азота, г/т	0,8			
Фракционный состав по ASTM D-2887, °C:				
НК/5%	363/378			
10/30%	386/416			
50%	444			
70/90%	479/527			
95/КК	546/580			
Продукт	Выход		Качество	
	%масс.	%об.	Характеристика	Значение
C <sub>5</sub> —82 °C	6,8	8,9		
82—121 °C	8,8	10,4	П/Н/А	58/42/0
121—288 °C	49,1	53,8	П/Н/А	57/42/1
			Высота некоптящего пламени, мм	41
			Температура кристаллизации, °C	≤ 75
288—372 °C	32,5	34,2	Цетановое число	> 68
			П/Н/А	62/37/1
			Температура помутнения, °C	—18
			Температура застывания, °C	—39

Примечание: П/Н/А — содержание парафинов, наftenов и ароматических углеводов.

<sup>1</sup> Рециркуляционный изокрекинг максимизирует выход и качество средних дистиллятов, давая на 5% больше тяжелого дизельного топлива, чем процесс на обычных катализаторах.

зан типичный пример переработки вакуумных газойлей аравийской нефти. Содержание ароматических соединений в авиационном и дизельном топливе составляет менее 1%. Эту разницу ярко иллюстрирует рис. 7.1.9, где сравнивается содержание водорода в продуктах при структурах выхода, показанных в табл. 7.1.4 и 7.1.5, для случаев двухступенчатой переработки вакуумных газойлей аравийской нефти и одноступенчатой переработки вакуумных газойлей российской и аравийской нефти. Продемонстрировано и очень низкое содержание водорода в продуктах каталитического крекинга. Средние дистилляты, производимые процессом изокрекинга, по качеству превосходят целевые показатели по высоте некоптящего пламени, цетановому индексу и содержанию серы. Это дает возможность примешивать в продукт большее количество менее ценных компонентов, получая дополнительный объем более ценного дизельного топлива. Данные рис. 7.1.10 показывают, что в зависимости от требований к цетановому числу и содержанию серы в дизельное топливо можно примешивать до 40% ЛГ каталитического крекинга. В последнее время на многих НПЗ газойли коксования и ЛГ пропускаются через установки гидроочистки высокого давления; процесс изокрекинга предоставляет наилучшую воз-

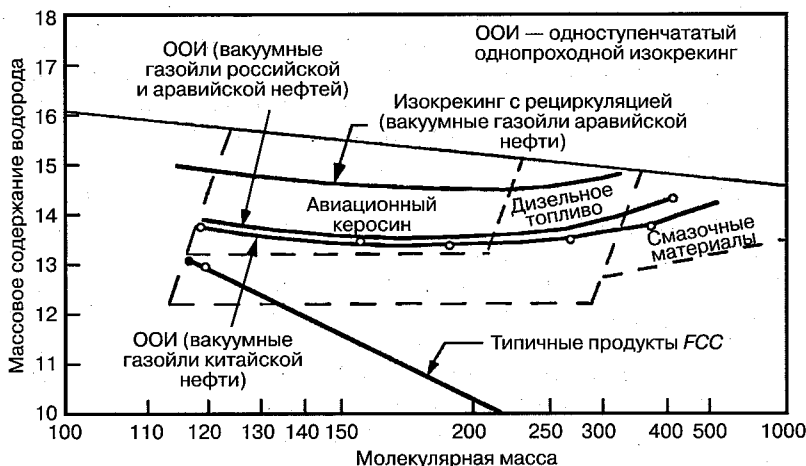
Таблица 7.1.5. Изокрекинг: типичный выход и качество продуктов<sup>1</sup>

Сырьё				
Происхождение	Вакуумные газойли российской нефти			
Плотность, °API	18,5			
Содержание серы, г/т	2,28			
Содержание азота, г/т	0,28			
Содержание парафина, %масс.	6,5			
Фракционный состав по ASTM D-2887, °C:				
НК	435			
10/30%	460/485			
50%	505			
70/90%	525/550			
КК	600			
Продукт	Выход		Качество	
	%масс.	%об.	Показатель	Значение
C <sub>5</sub> –180 °C	4,8	5,9		
180–290 °C	15,4	17,4	Высота некоптящего пламени, мм	22
			Цетановый индекс	56
290–370 °C	16,4	18,1	Температура вспышки, °C	145
370–425 °C	13,7	15,0		
425–475 °C	19,3	21,0	240N*	97
			Температура застывания, °C	–12
> 475 °C	27,4	29,6	500N*	105
			Температура застывания, °C	–12

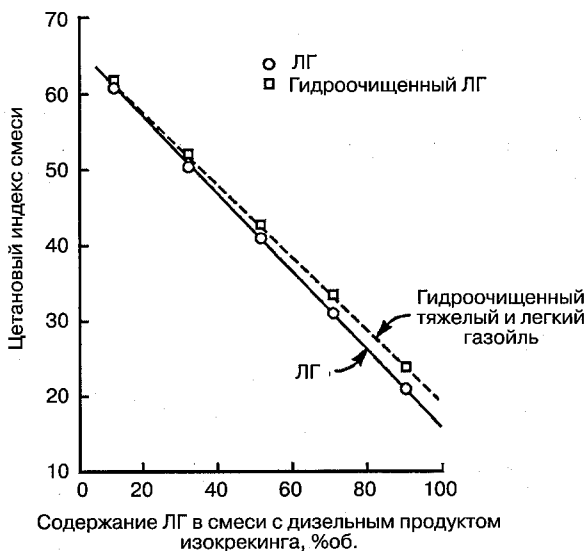
\* Индекс вязкости депарафинизата.

<sup>1</sup> Процесс изокрекинга дает высокий выход компонентов смазочных масел с индексом вязкости 100.

можность переработки такого крекированного сырья совместно с ТГ в едином цикле высокого давления.



**Рис. 7.1.9.** Сравнительное содержание водорода в продуктах процессов одноступенчатого и рециркуляционного изокрекинга. Продукты обогащаются водородом в обоих случаях, но исключительные качества продукта рециркуляционного изокрекинга позволяют получать дополнительный объем дизельного топлива из тяжелой топливной нефти



**Рис. 7.1.10.** Дизельная фракция изокрекинга увеличивает ценность ЛГ. Процесс изокрекинга позволяет снизить себестоимость путем добавления в дизельную смесь до 40% ЛГ FCC с сохранением цетанового индекса на уровне 45

## Производство бензиновых фракций

Для производства бензиновых фракций применяют цеолитные катализаторы, так как они активнее аморфных и дают выход с более высоким соотношением бензиновых фракций и средних дистиллятов. Цеолитные катализаторы *CLG* на основе благородных и обычных металлов имеют разные характеристики. Первые обеспечивают более высокий выход жидких продуктов и авиационных топлив, большую высоту некоптящего пламени авиационного топлива и более длительный цикл работы. Цеолитные катализаторы на основе обычных металлов дают меньший выход жидких, но больший — газообразных продуктов  $C_4$  и изобутана; кроме того, получаемые бензиновые фракции обладают большим содержанием ароматических соединений, а также более высоким октановым числом. Выбор между той или иной основой катализатора определяется экономической ситуацией на конкретном предприятии.

Компания *CLG* разработала и ввела в промышленную эксплуатацию ряд улучшенных цеолитных катализаторов изокрекинга (*ICR-209*, 210 и 211) [10], способных давать высокий выход бензиновых фракций (см. рис. 7.1.6) и обеспечивать длительный цикл работы на многих промышленных установках. Схема, представленная на рис. 7.1.11, иллюстрирует очень низкую скорость деактивации, которую показал катализатор *ICR-208* на двухступенчатой установке изокрекинга в Ричмонде.

Преимущества высокоактивных цеолитных катализаторов *Chevron* с длительным циклом работы можно использовать:

- для повышения пропускной способности установки;
- переработки более тяжелого, малоценного сырья;
- уменьшения жесткости условий на первой ступени в целях взаимоувязки срока службы катализаторов ступеней установки;
- уменьшения парциального давления водорода для снижения его расхода.

## Производство смазочных масел

Производство смазочных масел претерпевает постоянные изменения, обусловленные ужесточением природоохранных законов, появлением двигателей новых конструкций, конкурентным давлением, а также колебаниями потребительского спроса и доступности сырья, пригодного для получения смазочных материалов. Производители последних



**Рис. 7.1.11.** Скорость деактивации цеолитных катализаторов. На НПЗ *CLG* в Ричмонде такой катализатор *ICR-208* показал длительный срок службы при постоянном качестве продукта в течение цикла

должны приспосабливаться к этим изменениям, иначе рискуют утратить конкурентоспособность. Улучшение экономичности двигателей и экологические требования стимулируют спрос на высококачественные, маловязкие всесезонные масла. Применяя обычную технологию минеральных масел, трудно получать масла, удовлетворяющие требованиям к индексу вязкости (ИВ). Базовые масла с высоким содержанием парафина имеют более пологую вязкостно-температурную кривую (то есть более высокий ИВ), чем масла с большим содержанием ароматики.

Одноступенчатая однопроходная установка изокрекинга весьма эффективно превращает тяжелые ароматические соединения, давая высокопарафинистые базовые компоненты масел. При производстве базовых компонентов масел процесс изокрекинга имеет несколько преимуществ перед традиционной технологией экстракции растворителями:

- При экстракции растворителями вязкость сырья повышают физическим разделением: маловязкие компоненты удаляются как экстракт, а высоковязкие остаются в рафинате. При изокрекинге вязкость сырья повышается путем насыщения ароматических углеводородов и раскрытия нафтеновых колец. Кроме того, этот процесс позволяет производить компоненты масел из нетрадиционного сырья.
- При изокрекинге меньше затраты на сырьё (нетрадиционные виды сырья) и эксплуатационные затраты.
- В число побочных продуктов изокрекинга входят высококачественные моторные топлива, тогда как экстракция растворителями производит высокоароматичный экстракт, используемый для подмешивания в тяжелое топливо или в качестве сырья для FCC. В табл. 7.1.5 показаны типичные выход и качество продуктов изокрекинга вакуумных газойлей российской нефти. Для сравнения в табл. 7.1.6 приведены типичные свойства экстракта.

Таблица 7.1.6. Экстракция растворителями: типичный выход и свойства экстракта<sup>1</sup>

Свойство	Типичные значения
Плотность, °API	13,3
Относительная плотность	0,977
Содержание серы, %масс.	4,3
Содержание азота, г/т	1900
Содержание ароматических углеводородов, %масс.	82
Коксуемость по Конрадсону, %масс.	1,4
Анилиновая точка, °F (°C)	108 (42)
Фракционный состав, °F (°C):	
НК	700 (370)
10%	788 (420)
50%	858 (460)
90%	932(500)
КК	986 (530)
Содержание углерода, % масс.	84,82
Содержание водорода, % масс.	10,68
Индекс вязкости	—50

<sup>1</sup> Фурфурольные экстракты высокоароматизированы и могут применяться лишь для подмешивания в тяжелое топливо или в качестве сырья для FCC.

- Установки изокрекинга, предназначенные для производства базовых компонентов масел, легко приспособить для других целей. Например, в период низкого спроса на смазочные масла они могут производить моторные топлива и высококачественное сырьё для установок крекинга. Следовательно, установки изокрекинга, предназначенные для производства моторных топлив, можно перевести на производство базовых компонентов масел.

На установках изокрекинга, работающих в режиме производства базовых компонентов масел, могут применяться аморфные либо аморфно-цеолитные катализаторы *CLG*. Выбор между ними определяется целями процесса.

### Изодепарафинизация

Чтобы получить базовый компонент масел, качество которого отвечает требованиям к готовым смазочным материалам, продукт гидрокрекинга необходимо депарафинировать. В производстве высококачественных базовых компонентов масел процесс *Isodewaxing* компании *CLG* превосходит традиционные процессы депарафинизации растворителями и каталитической депарафинизации. Обычные процессы удаляют парафин путем его кристаллизации (депарафинизация растворителями) или крекинга *n*-парафинов до легкого газа (каталитическая депарафинизация). В отличие от этого, процесс *Isodewaxing* каталитически изомеризует *n*-парафины до изопарафинов, производя высоковязкие компоненты масел с низкой температурой застывания и попутно — небольшие количества высококачественных среднедистиллятных моторных топлив.

Рабочие условия процесса *Isodewaxing* весьма похожи на условия обычной гидроочистки смазочных масел. Поэтому изодепарафинизацию и гидрофинишинг можно объединить в одной технологической установке; другим возможным решением является реконструкция действующей установки гидроочистки. Чем выше индекс вязкости, тем лучше характеристики текучести в холодном состоянии и термостойкости смазочного материала. Процесс экономически выгоден для производства как обычных базовых масел с индексом вязкости от 95 до 110, так и специальных базовых масел с индексом вязкости выше 110 из гидрокрекированного сырья или гидроочищенного продукта экстракции растворителями. Чем выше содержание парафина в сырье, тем выше индекс вязкости продукта изокрекинга. В настоящее время гидрокрекингом вакуумных газойлей, полученных из масляного сырья, в жестких условиях с последующей экстракцией и депарафинизацией растворителями получают специальные базовые масла с индексом вязкости до 130. Процесс *Isodewaxing* тоже способен производить такие масла из продуктов гидрокрекинга, но по меньшей себестоимости, так как депарафинизация растворителями не требуется. В табл. 7.1.7 показаны возможности производства специальных базовых масел изодепарафинизацией вакуумных газойлей легкой суматранской нефти. Процесс *Isodewaxing* дает в 2,5 раза больший выход масел, чем обычная депарафинизация.

Катализатор изодепарафинизации *ICR-404* компании *CLG* дает смазочные материалы на основе минеральных масел, приближающиеся по характеристикам к синтетическим, но по значительной меньшей себестоимости. Полученные изодепарафинизацией базовые масла обладают:

- лучшими характеристиками текучести при пониженных температурах, обеспечивающими надлежащую смазку при пуске холодного двигателя;
- малой вязкостью (что важно для экономии топлива) в сочетании с низкой летучестью (для снижения расхода масла и меньшего загрязнения воздуха);

**Таблица 7.1.7.** Производство специальных базовых масел из вакуумных газойлей легкой суматранской нефти (изокрекинг — депарафинизация — гидрофинишинг)<sup>1</sup>

Продукт	Изодепарафинизация	Депарафинизация растворителями
Вязкость при 100 °С, сСт	4,5	3,8
Индекс вязкости	130	133
Температура застывания, °С	–12	–12
Выход, %об.	65	25

- большим индексом вязкости для улучшенного смазывания в условиях высоких температур и касательных напряжений;
- большей стойкостью к окислению, что продлевает срок службы масла и уменьшает отложения в двигателе.

*Chevron Lumtus Global* ввела в промышленную эксплуатацию улучшенные катализаторы изодепарафинизации серии *ICR-408*, дающие большие выход и индекс вязкости и способные противостоять высокому содержанию серы в сырье. Процесс *Isodewaxing* — наиболее экономичный способ производства смазочных материалов на основе минеральных масел, удовлетворяющих жестким требованиям характеристик двигателей.

### Производство нефтехимического сырья

От процессов гидрокрекинга выигрывают потребители ароматического сырья и олефинов на нефтехимических производствах. В гидрокрекированных бензиновых фракциях сохраняются моноциклические соединения, что выгодно производителям ароматических углеводородов. Эти соединения являются предшественниками БТК при каталитическом риформинге бензиновых фракций. Для гидрокрекинга бензиновых фракций применяются те же катализаторы и схемы, что и для производства бензинов. Для производства олефинов требуется богатое водородом сырьё, так как повышение содержания водорода неизменно улучшает выход олефинов и снижает выход нежелательных тяжелых продуктов. На рис. 7.1.12 показана связь [11] между выходом этилена и индексом корреляции Горного бюро (*BMCI*). Этот индекс тесно связан с содержанием водорода в сырье. Компания *Sinopet* эксплуатирует одноступенчатую однопроходную установку изокрекинга *CLG* на НПЗ в Чилу. Тяжелый продукт подается на установку крекинга на этилен. В табл. 7.1.8 показан типичный выход и качество продуктов. Обратите внимание на высокое качество средних дистиллятов, производимых тем же процессом.

### КАПИТАЛЬНЫЕ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ЗАТРАТЫ

Капитальные затраты на установку изокрекинга зависят от типа подлежащего переработке сырья и целевого качества продуктов. При производстве средних дистиллятов и базовых компонентов смазочных масел величина капитальных затрат будет прямо пропорциональна разнице между содержанием водорода в сырье и целевых продуктах. Переработку усложняют такие сырьевые примеси, как металлы, асфальтены, сера и азот. Для снижения капитальных затрат следует обеспечить надлежащую подготовку сырья.

<sup>1</sup> Процесс изодепарафинизации дает в 2–6 раз больше масла, чем депарафинизация растворителями.

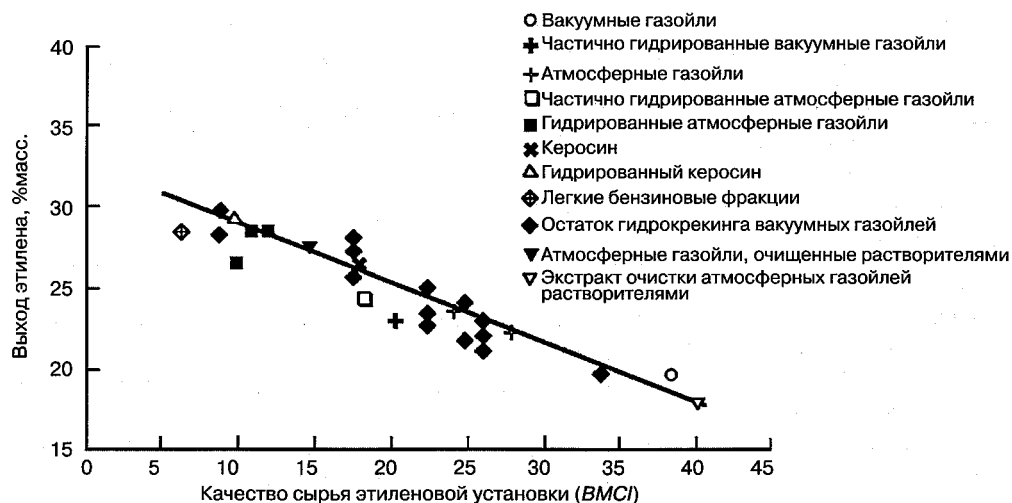


Рис. 7.1.12. Связь между выходом этилена и *BMCI*. Этилен можно получать из различных видов сырья

Таблица 7.1.8. Производство сырья для этиленовой установки способом изокрекинга<sup>1</sup>

Сырьё	
Происхождение	Китай (Шэнгли)
Плотность, °API	21,4
Содержание серы, г/т	1,03
Содержание азота, %масс.	0,21
Фракционный состав по ASTM D-2887, °C:	
НК/5%	314/353
10/30%	371/414
50%	441
70/90%	463/500
95%/КК	518/551

Продукт	Выход продукта		Свойства продукта	
	%масс.	%об.	Характеристика	Значение
C <sub>5</sub> —129 °C	13,31	17,05		
129—280 °C	34,63	39,41	Высота некоптящего пламени, мм	26
			Температура кристаллизации, °C	—62
280—350 °C	12,40	13,64	Цетановый индекс	57
			Температура застывания, °C	—12
> 350 °C	37,04	40,45	Содержание серы, г/т	7
			BMCI	15

<sup>1</sup> Изокрекинг вакуумных газойлей в одноступенчатой однопроходной установке дает высокий выход качественного сырья для этиленовой установки.



Данные табл. 7.1.9 дают приблизительное представление о капитальных затратах на сооружение установок изокрекинга на североамериканском побережье Мексиканского залива. В табл. 7.1.10 приведен типичный расход энергоносителей на таких установках.

**Таблица 7.1.9.** Типичные капитальные затраты на установки изокрекинга\*

Установка	Затраты на переработку барр./сут сырья, долл.
Одноступенчатая однопроводная:	
производство масел или топлив	1500—2500
Двухступенчатая:	
производство средних дистиллятов	2000—3000
производство бензиновых фракций	2500—3500

\* Североамериканское побережье Мексиканского залива, середина 1995 г., в пределах границ установки.

**Таблица 7.1.10.** Типичный расход энергоносителей на установках изокрекинга

	Конструкция	
	Одноступенчатая	Двухступенчатая
Топливо, млн ккал/ч	От 0,5 до 0,7	От 0,8 до 1,2
Электроэнергия, кВт	От 250 до 300	От 300 до 425
Охлаждающая вода, м <sup>3</sup> /ч	От 50 до 70	От 50 до 70
Пар промежуточного давления, 10 <sup>3</sup> кг/ч	От 0 до 0,2	От -0,4 до 0,2
Конденсат, м <sup>3</sup> /ч	От -0,4 до -0,7	От -0,7 до -0,9

\* База для расчета: на переработку 1000 барр./сут сырья.

*Примечание:* расход энергоносителей на установках изокрекинга зависит от ситуации на НПЗ. Приведенные выше цифры дают представление о типичной величине эксплуатационных расходов.

## ВЫВОДЫ

Установки и катализаторы изокрекинга компании *CLG* производят продукты высокого качества из различных видов сырья. Технология изодепарафинизации ознаменовала собой новую эру в экономически эффективных способах производства высококачественных смазочных масел.

*CLG* — единственный крупный оператор установок гидропереработки высокого давления, занимающийся разработкой технологий. На НПЗ *CLG* в Ричмонде расположен крупнейший в мире комплекс гидрокрекинга (рис. 7.1.13). На его территории находятся 15 реакторов высокого давления двухступенчатой установки гидрокрекинга с пропускной способностью 45 000 барр./сут, две одноступенчатые однопроводные установки гидрокрекинга суммарной пропускной способностью 30 000 барр./сут, производящие компоненты масел, которые затем изодепарафинизируются, и установка гидроочистки деасфальтизата с пропускной способностью 65 000 барр./сут. Опыт промышленной эксплуатации служит *CLG* ориентиром при разработках новых катализаторов и процессов гидрокрекинга. Лицензированием процесса *Isocracking* занимается компания *Chevron Lummus Global, Inc.* (контактные адреса 100 *Chevron Way, Richmond, CA 94 802* и 1515 *Broad Street, Bloomfield, NJ 07 003*).

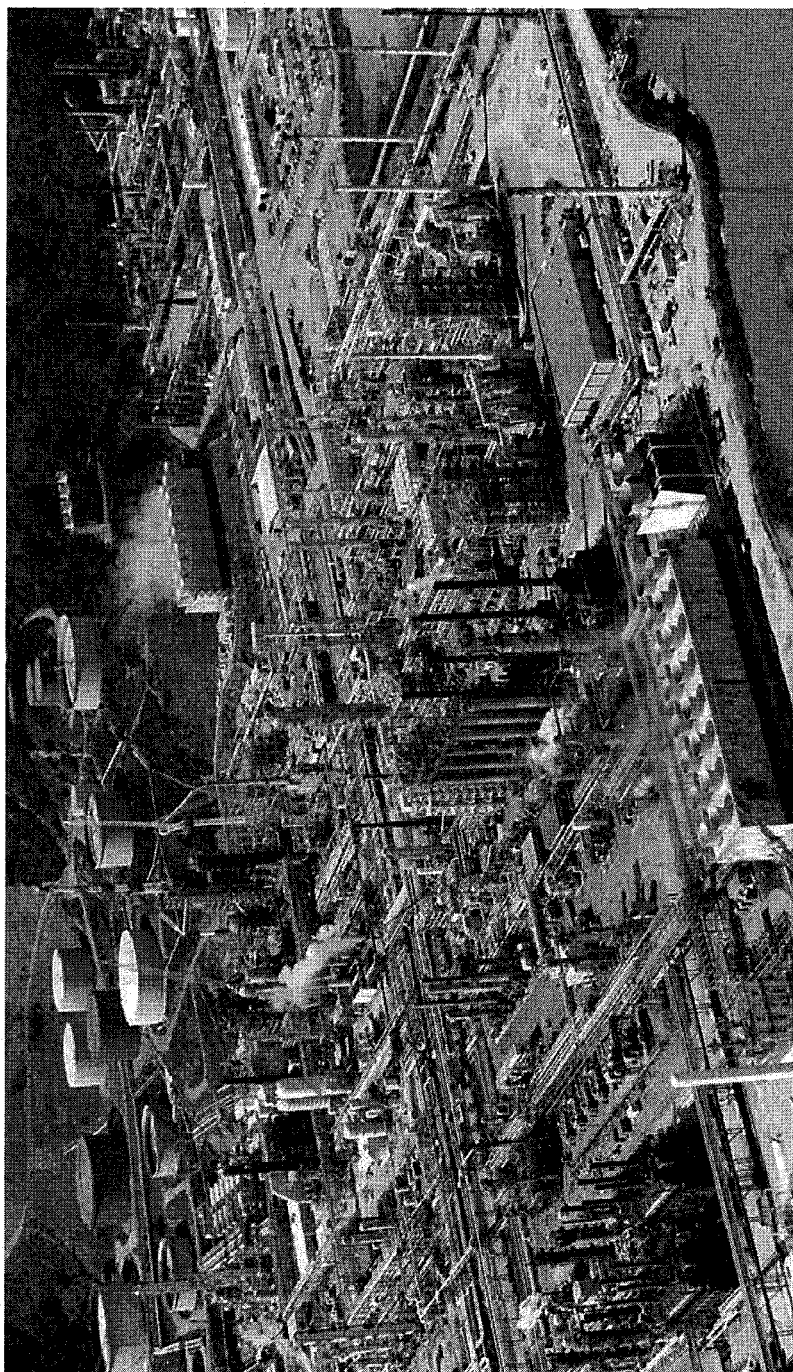


Рис. 7.1.13. Крупнейший в мире комплекс гидрокрекинга на НПЗ CLG в Ричмонде

## ЛИТЕРАТУРА

1. A. G. Bridge, G. D. Gould, and J. F. Berkman, "Chevron Hydroprocesses for Upgrading Petroleum Residue," *Oil and Gas Journal*, **85**, Jan. 19, 1981.
2. A. G. Bridge, J. Jaffe, B. E. Powell, and R. F. Sullivan, "Isocracking Heavy Feeds for Maximum Middle Distillate Production," 1983 API Meeting, Los Angeles, May 1993.
3. D. R. Cash, A. S. Krishna, D. Farshid, G. J. Forder, Laszlo Toth, and Edmund Monkiewicz, "Hydrocracking Solutions for Reducing Sulfur," *Petroleum Technology Quarterly*, Summer 2001.
4. A. G. Bridge, D. R. Cash, and J. F. Mayer, "Cogels—A Unique Family of Isocracking Catalysts," 1993 NPRA Meeting, San Antonio, Tex., Mar. 21–23, 1993.
5. R. L. Howell, R. F. Sullivan, C. Hung, and D. S. Laity, "Chevron Hydrocracking Catalysts Provide Refinery Flexibility," Japan Petroleum Institute, Petroleum Refining Conference, Tokyo, Oct. 19–21, 1988.
6. R. F. Sullivan, M. Boduszynski, and J. C. Fetzer, "Molecular Transformations in Hydrotreating and Hydrocracking," *Journal of Energy and Fuels*, **3**, 603 (1989).
7. D. V. Law, "New Catalyst and Process Developments in Residuum Upgrading," The Institute of Petroleum, Economics of Refining Conference, London, Oct. 19, 1993.
8. M. W. Wilson, K. L. Eiden, T. A. Mueller, S. D. Case, and G. W. Kraft, "Commercialization of Isodewaxing—A New Technology for Dewaxing to Manufacture High-Quality Lube Base Stocks," 1994 NPRA Meeting, Houston, Tex., Nov. 3–4, 1994.
9. S. J. Miller, "New Molecular Sieve Process for Lube Dewaxing by Wax Isomerization," *Microporous Materials*, **2**, 439–449 (1994).
10. A. J. Dahlberg, M. M. Habib, R. O. Moore, D. V. Law, and L. J. Convery, "Improved Zeolitic Isocracking Catalysts," 1995 NPRA Meeting, San Francisco, Mar. 19–21, 1995.
11. S. Nowak, G. Zummerman, H. Guschel, and K. Anders, "New Routes to Low Olefins from Heavy Crude Oil Fractions," *Catalysts in Petroleum Refining*, pp. 103–127, Elsevier Science Publishers, New York, 1989.

## Глава 7.2

# ПРОЦЕСС *UNICRACKING* КОМПАНИИ *UOP*

Дональд Акельсон  
*UOP LLC*  
*Des Plaines, Illinois*

### ВВЕДЕНИЕ

Гидроочистка и гидрокрекинг относятся к старейшим каталитическим процессам переработки нефти. Впервые они были применены в Германии в 1927 г. для преобразования лигнита в бензин, а позже использовались для превращения нефтяных остатков в более легкие фракции. Первая в США промышленная установка гидроочистки была построена компанией *Standard Oil* в 1930-х гг. в Батон Руж, Луизиана. После Второй мировой войны распространение процесса гидрокрекинга шло медленно. Доступность ближневосточной нефти не стимулировала переработку угля в жидкие топлива, и новые процессы каталитического крекинга оказались экономически более выгодными для переработки тяжелых фракций нефти в бензин. В 1950-х гг. резко возросло применение процессов гидрообессеривания и гидрирования, главным образом вследствие того, что каталитический риформинг низкооктановых бензиновых фракций в высокооктановый бензин давал большие количества побочного водорода.

Первая схожая с современными установка гидрокрекинга была введена в эксплуатацию в 1959 г. компанией *Standard Oil Company of California*. Установка была небольшой и давала всего лишь около 1000 барр./сут продукции. Так как установки гидрокрекинга сооружались в дополнение к действующим установкам *FCC*, нефтепереработчики быстро осознали выгоды того, что процесс гидрокрекинга способен давать переменное соотношение бензина и средних дистиллятов в структуре выхода. Поэтому всего лишь за 5 лет суммарная мощность установок гидрокрекинга в США быстро возросла с 3000 примерно до 120 000 барр./сут в 1966 г. С 1966 по 1983 г. она возросла восьмикратно — до 980 000 барр./сут.

За пределами Соединенных Штатов гидрокрекинг применялся в том числе и для получения СНГ из бензиновых фракций. Высокое качество дистиллятных топлив, получаемых гидрокрекингом газойлей и другого тяжелого сырья, привело к тому, что в регионах с высоким спросом на дизельное и авиационное топливо гидрокрекинг стал основной стадией преобразования сырья. Во всем мире резко возрос интерес к высококачественным дистиллятным топливам гидрокрекинга. По состоянию на 2002 г. суммарная производительность действующих и проектируемых либо сооружаемых установок гидрокрекинга в мировом масштабе составляла свыше 4 млн барр./сут.

### ПРИМЕНЕНИЕ ПРОЦЕССА

Гидрокрекинг — один из наиболее разносторонних процессов переработки нефти. Процесс способен перерабатывать различные фракции нефти (от бензиновых до тяжелых остатков) и давать почти любой целевой продукт с молекулярной массой ниже, чем у сырья. Одновременно почти полностью удаляются примеси, содержащие серу, азот и кислород, и происходит насыщение олефинов, так что продукты представляют собой

смесь практически чистых парафинов, нафтенов и ароматических углеводородов. Широкий спектр применений процесса гидрокрекинга иллюстрирует табл. 7.2.1, в которой перечислены типичное сырьё и распространённые целевые продукты.

Таблица 7.2.1. Применения процесса *Unicracking*

Сырьё	Продукты
Бензиновые фракции	Пропан и бутан (СНГ)
Керосин	Бензиновые фракции
Дизельные фракции прямой перегонки	Бензиновые фракции и/или авиационное топливо
Атмосферные газойли	Бензиновые фракции, авиационное топливо и/или дистилляты
Конденсаты природных газов	Бензиновые фракции
Вакуумные газойли	Бензиновые фракции, авиационное топливо, дистилляты, смазочные масла
Деасфальтированные и деметаллизированные остатки нефти	Бензиновые фракции, авиационное топливо, дистилляты, смазочные масла
Остатки атмосферной перегонки нефти	Бензиновые фракции, дистилляты, вакуумные газойли и низкосернистое остаточное топливо
ЛГ каталитического крекинга	Бензиновые фракции
ТГ каталитического крекинга	Бензиновые фракции и/или дистилляты
Дистиллят коксования	Бензиновые фракции
ТГ коксования	Бензиновые фракции и/или дистилляты

Первые восемь видов сырья представляют собой непереработанные фракции сырой нефти и газовые конденсаты. Четыре последних вида — фракции, полученные каталитическим или термическим крекингом. Все эти виды сырья в промышленных масштабах перерабатываются на установках гидрокрекинга для получения одного или более из перечисленных продуктов.

Сегодня, когда нефтеперерабатывающие предприятия сталкиваются с проблемами современной экономической ситуации, подобная гибкость отдаёт процессу гидрокрекинга особенно важную роль. Сочетание таких неблагоприятных факторов, как низкое качество сырья, ограниченность капиталовложений, сужение потребления водорода, давление экологических законов и норм и острая конкуренция, ставит перед нефтепереработчиками сложные задачи оптимизации. Процесс гидрокрекинга уникальным образом подходит для решения этих задач. *UOP* с ее опытно-исследовательскими мощностями продолжает развивать возможности катализаторов и процесса, способствующие решению проблем.

## ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА

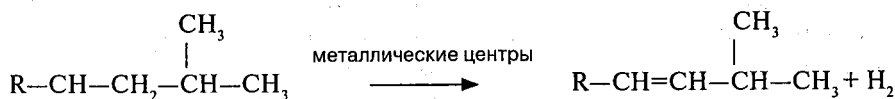
Процесс *Unicracking* компании *UOP* проводится при средних температурах и давлениях в неподвижном слое катализатора, где свежее сырьё крекируется в атмосфере водорода. Условия процесса меняются в широких пределах в зависимости от свойств сырья и целевого продукта. Давления, как правило, составляют от 500 до 3000 фунт/дюйм<sup>2</sup> (от 35 до 219 кг/см<sup>2</sup>), а температуры — от 536 до 887 °F (от 280 до 475 °C).

## Химия процесса

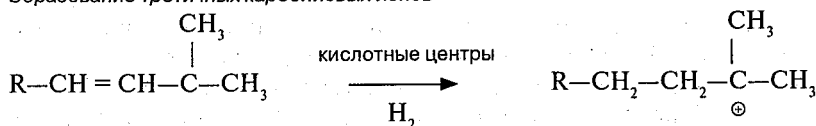
Процесс гидрокрекинга протекает в присутствии бифункциональных катализаторов. Кислотная функция катализирует реакции изомеризации и крекинга, а металлическая — реакции гидрирования. Благодаря большей стабильности промежуточных третичных карбениевых ионов результирующие продукты содержат меньше ароматических соединений и больше нафтенов и разветвленных парафинов. Предполагаемая схема реакций гидрокрекинга парафинов (рис. 7.2.1) начинается с дегидрирования на металлических центрах с образованием промежуточных олефинов, которые быстро присоединяют протоны на кислотных центрах с образованием карбениевых ионов. Затем быстро протекает ряд реакций изомеризации с образованием более стабильных третичных карбениевых ионов и последующим крекингом до парафинов, которые отделяются от катализатора и промежуточных карбениевых ионов. Карбениевый ион отдает протон и образует промежуточный олефиновый продукт, который гидрируется на металлических центрах или непосредственно отнимает ион водорода у компонента сырья с образованием парафина и десорбцией с поверхности катализатора.

В типичной реакции гидрокрекинга циклопарафинов (рис. 7.2.2) происходит перегруппировка метильных групп с последующим избирательным отделением их от циклопарафина без существенного воздействия на само кольцо. Основным ациклическим продуктом обычно является изобутан. Гидрокрекинг таких полициклических нафтенков,

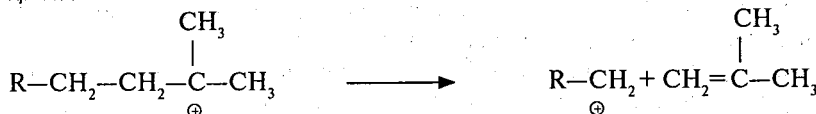
### Образование олефинов



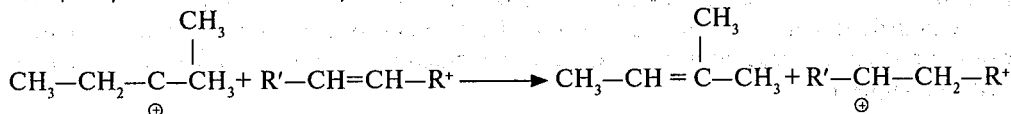
### Образование третичных карбениевых ионов



### Крекинг



### Реакция карбениевых ионов и олефинов



### Гидрирование олефинов

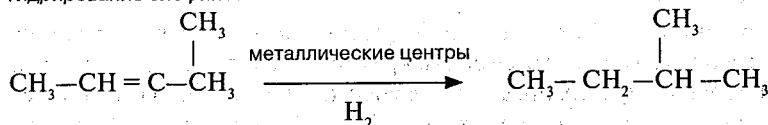
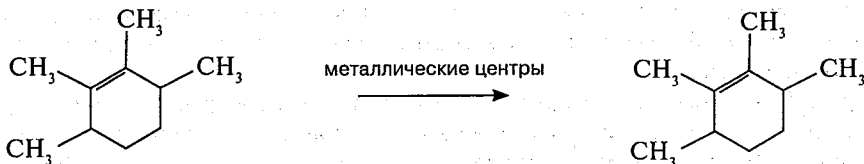


Рис. 7.2.1. Предполагаемый механизм крекинга парафинов

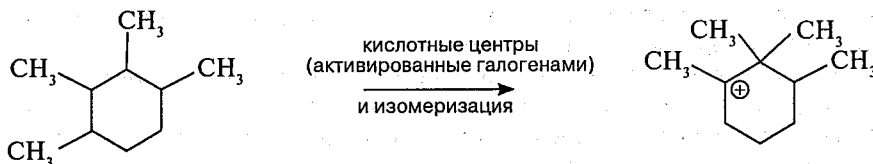
как декалин, протекает быстрее, чем гидрокрекинг соответствующих парафинов. В нафтенах продукта соотношение метилциклопентан/метилциклогексан значительно превышает равновесное.

В число реакций гидрокрекинга алкилароматических углеводородов (рис. 7.2.3) входят изомеризация, деалкилирование, гидрокрекинг циклопарафинов и циклизация. В случае алкилбензолов разрыва колец почти не происходит и образование метана минимально.

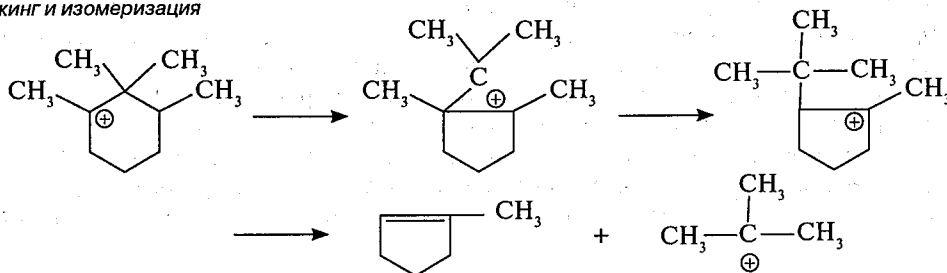
#### Образование олефинов



#### Образование карбениевых ионов



#### Крекинг и изомеризация



#### Гидрирование

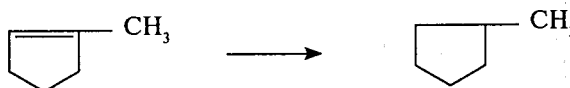
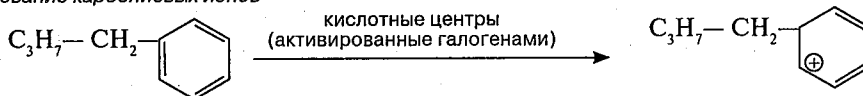


Рис. 7.2.2. Предполагаемый механизм крекинга нафтен

#### Образование карбениевых ионов



#### Крекинг

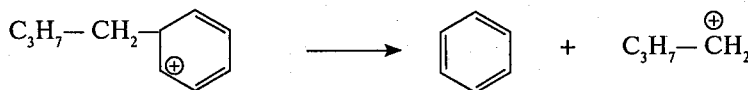


Рис. 7.2.3. Предполагаемый механизм деалкилирования ароматических углеводородов.

Вслед за изомеризацией бутилкарбониевого иона, образованием олефинов и гидрированием происходит образование изобутана

## Катализатор

Катализаторы гидрокрекинга сочетают в себе кислотные и гидрирующие компоненты множества типов в различных пропорциях, дающих требуемые активность катализатора, структуру выхода и свойства продуктов. Для обеспечения функции гидрирования применяют как благородные металлы, так и комбинации определенных неблагородных металлов. Из благородных металлов обычно применяются платина и палладий; наиболее распространенные агенты гидрирования на основе неблагородных металлов — сульфиды молибдена и вольфрама, промотированные никелем или кобальтом. Крекирующая функция обеспечивается одним из цеолитов или аморфных алюмосиликатов либо их комбинацией, подобранных так, чтобы соответствовать задачам эксплуатации процесса и целевым продуктам.

На рис. 7.2.4 показана последовательность реакций гидрокрекинга при переработке тяжелых нефтяных фракций. Следует обратить внимание на реакции полициклических соединений. Эти соединения, которые при крекинге без гидрирования обычно представляют собой предшественников кокса, можно экономичным способом преобразовать на установке гидрокрекинга в ценные топливные продукты, так как ароматические кольца вначале гидрируют, а затем крекируют.

Первой подложкой катализаторов гидрокрекинга, нашедшей широкое применение, была алюмооксидная. Катализаторы на такой подложке, в сочетании с промоторами гидрирования на основе неблагородных металлов, эффективно преобразовывали вакуумные газойли в продукты с меньшей молекулярной массой. В течение тридцати лет характеристики аморфных катализаторов улучшали путем изменения типов подложки и металлов и пропорций между ними. Катализаторы *DHC-2* и *DHC-8* компании *UOP* с устоявшимся опытом применения в гидрокрекинге имеют широкий интервал активности и избирательности, отвечающий потребностям широкого круга НПЗ.

С середины 1960-х гг. *UOP* применяет в катализаторах гидрокрекинга такие кристаллические подложки, как цеолиты. Сочетание избирательной геометрии пор и переменной кислотной функции позволило разработать катализаторы, преобразующие широкий ассортимент сырья практически в любой целевой продукт. В настоящее время *UOP*

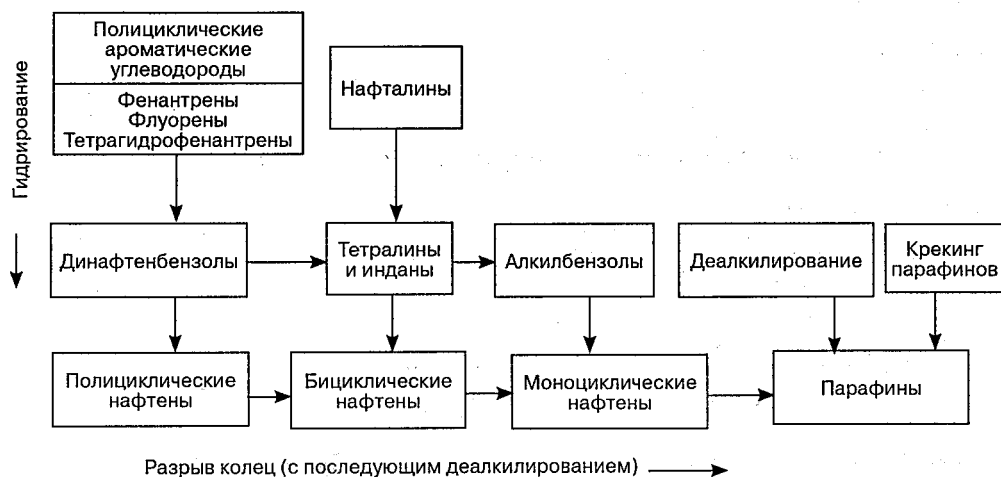


Рис. 7.2.4. Реакции гидрокрекинга



предлагает высокоактивные катализаторы с подложками из молекулярных сит для избирательного получения СНГ, бензиновых фракций, средних дистиллятов или базовых компонентов масел. Цеолитные катализаторы *UOP* для гидрокрекинга часто группируют соответственно их избирательному действию. Катализаторы на неблагородных металлах, применяемые для получения бензиновых фракций, имеют обозначения *HC-24*, *HC-34* и *HC-170*. В число катализаторов гибкого действия (бензиновые фракции, авиационное топливо, дизельное топливо) на неблагородных металлах входят *DHC-41*, *HC-43*, *HC-33*, *HC-26* и *HC-29*. К катализаторам с высокой избирательностью к средним дистиллятам, значительно более активным, чем аморфные, относятся *HC-110*, *HC-115*, *DHC-32* и *DHC-39*. Есть также катализаторы на благородных металлах, предназначенные для получения как чисто бензиновых фракций (*HC-28*), так и смешанного выхода последних с авиационным топливом (*HC-35*). Катализаторы на цеолитах, в отличие от аморфных, обычно более избирательны к легким продуктам и поэтому больше подходят в тех случаях, когда требуется гибкость в выборе продуктов. Кроме того, вместе с цеолитными катализаторами применяют катализаторы предварительной гидроочистки, специально предназначенные для удаления из сырья соединений азота и серы. В их число входят *HC-P*, *HC-R*, *HC-T*, *UF-210* и *UF-220*. Они обладают высокой гидрирующей активностью и эффективно удаляют указанные примеси, обеспечивая чистоту сырья и оптимальную работу цеолитного катализатора гидрокрекинга.

Одним из важных факторов при подборе катализатора является регенируемость. Срок работы катализаторов гидрокрекинга ограничен, как правило, двухлетним циклом между регенерациями, но благоприятные условия процесса могут несколько увеличить его. По достижении условий окончания цикла, определяемых температурой или производительностью, катализатор регенируют. Регенерация заключается главным образом в выжиге кокса в кислородной среде для восстановления активной поверхности катализатора. Регенерация может быть осуществлена на месте (если это предусмотрено проектом установки) или у поставщика. Как аморфные, так и цеолитные катализаторы *UOP* хорошо регенируются и после выжига кокса почти полностью восстанавливают свою активность.

### Технологические схемы гидрокрекинга

**Одноступенчатая.** Одноступенчатая схема предусматривает полное превращение с применением рециркуляции непревращенного продукта и применяется наиболее широко вследствие экономичности конструкции, обеспечивающей полное превращение при минимальных затратах. В зависимости от целевого продукта может использоваться сочетание катализаторов гидроочистки и крекинга или просто аморфный катализатор крекинга.

**Однопроходная.** Эта схема, в отличие от одноступенчатой, представляет собой вариант с частичным превращением и выходом некоторого количества непревращенного продукта. Он сильно насыщен и не содержит примесей, которые есть в сырье, но по молекулярной массе близок к нему. Если на НПЗ имеется возможность использования такого непревращенного продукта (примером последнего может служить сырьё для *FCC* или для производства высококачественных базовых компонентов масел), такая схема может оказаться предпочтительной.

**Двухступенчатая.** В двухступенчатой схеме сырьё очищается и частично преобразуется за один проход через первый реактор. Выходящие продукты разделяют путем фракционирования. Нижний продукт секции фракционирования подается во второй реактор,

где происходит полное превращение. Такая схема чаще всего применяется на крупных установках, где одноступенчатая первая ступень позволяет подавать сырьё на высоких скоростях без параллельного реактора и дополнительных затрат на дублирующее оборудование.

Схема с раздельной гидроочисткой схожа с одноступенчатой, если не считать того, что в ней на катализатор крекинга подается поток из реактора, от которого отделены сероводород и аммиак. Такая схема позволяет перерабатывать сырьё с очень высоким содержанием примесей или использовать в реакторе крекинга катализаторы, чувствительные к примесям, если того требует спрос на продукты.

В промышленном производстве чаще всего применяется одноступенчатая схема гидрокрекинга. Она позволяет осуществлять полное превращение широкого ассортимента сырья и получать максимальный выход практически любого целевого продукта. Конструкция такой установки оптимизирована для снижения капитальных затрат и улучшения эксплуатационных качеств. Коэффициент пребывания в эксплуатации, как правило, превышает 95%.

Типичная одноступенчатая схема показана на рис. 7.2.5. Сырьё и рециркулят получают в теплообменнике тепло от потока из реактора, проходят через конечный подогреватель сырья и поступают в реактор. Последний содержит катализатор, рассчитанный на максимальный выход целевого ассортимента продуктов. Практически на всех установках гидрокрекинга комбинированные реакции чрезвычайно экзотермичны, поэтому для ограничения температур в реактор требуется вводить холодный водород. Водород подается через точки ввода со сложными внутриреакторными элементами, которые способствуют перемешиванию реагентов, быстрому охлаждению и перераспределению смеси. Правильное перемешивание и перераспределение критически важны как для контроля температур в реакторе, так и для надлежащей работы катализатора.

В этой схеме поток из реактора проходит через теплообменник в горячий сепаратор, с верха которого выходят испаренные продукты превращения, а с низа отбираются в виде жидкости тяжелые непревращенные продукты. Горячий сепаратор повышает энергетическую эффективность процесса, подавая в секцию фракционирования горячую жидкость, и предотвращает нарастание ПАУ на холодных частях оборудования.

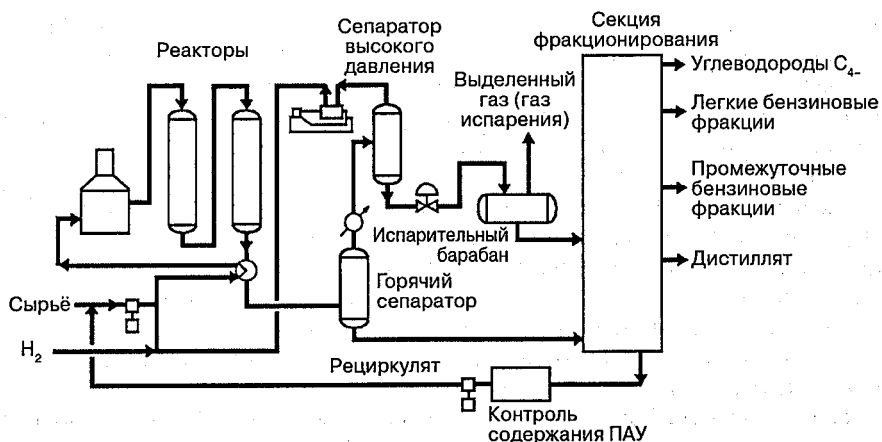


Рис. 7.2.5. Типичная технологическая схема одноступенчатой установки *Unicracking*

Верхний продукт сепаратора поступает в холодный сепаратор, где возвратный газ отделяется от продукта. Продукт подается в секцию фракционирования, а газ компрессором возвращается в реактор.

Секция фракционирования обычно включает отгонную колонну, где удаляется сероводород, который вместе с продуктами находится в растворе. Удаление сероводорода обеспечивает относительную чистоту продукта в главной фракционирующей колонне, что снижает затраты на колонну и смягчает требования, предъявляемые к ее металлу. Из отгонной колонны продукт поступает в главную фракционирующую колонну с соответствующими ступенями, из которой в виде боковых погонов отбираются целевые продукты. Нижний продукт колонны для завершения превращения возвращается в реактор.

UOP разработала несколько способов избирательного улавливания ПАУ из рециркулята, чтобы обеспечить полное превращение, не допуская загрязнения оборудования ПАУ и повышенного коксообразования на катализаторе. Удаление некоторых ПАУ весьма важно для успешной работы установки при полной глубине превращения. В более ранних конструкциях ПАУ удаляли просто путем отвода части нижнего продукта. В более новых установках возможно избирательное улавливание ПАУ фракционированием или адсорбцией. Результат — повышенный выход ценного жидкого продукта.

**Модификация *HyCycle*.** В этой схеме обычно применяются реакторы крекинга и гидроочистки с обратным расположением и общим последовательным потоком циркулирующего газа. Продукты и непревращенное сырьё из реактора гидроочистки разделяются в секции высокого давления, в результате чего образуется рециркулят, возвращаемый в реактор крекинга. Как и в двух последних описанных видах схем, рециркулят здесь не содержит примесей. Качественное отделение возвращаемого непревращенного сырья от продукта позволяет увеличить скорость циркуляции по сравнению с обычной, поэтому катализатор крекинга работает в менее жестких условиях, давая больший выход продуктов. Во многих случаях схема *HyCycle* обеспечивает минимум капитальных и эксплуатационных затрат.

В процессе *HyCycle* применяется комбинация нескольких уникальных, защищенных патентами конструктивных особенностей, облегчающих достижение полного превращения сырья (99,5%) при малой (от 20 до 40%) глубине превращения за один проход. Другая важная особенность процесса — пониженное рабочее давление. Проектное давление в реакторе *HyCycle Unicracking* на 25% ниже, чем обычно практикуемое в настоящее время. Ключевые преимущества процесса — пониженное потребление водорода и повышенная избирательность к тяжелым продуктам. Например, выход средних дистиллятов можно повысить на величину до 5%, а дизельного топлива — до 15% по сравнению с другими схемами полного превращения, работающими в режиме максимального выхода дистиллятов. Такой сдвиг в структуре выхода в сочетании с более избирательным насыщением ароматических углеводородов сырья снижает расход водорода на величину до 20%.

Крекированные продукты и непревращенное сырьё разделяются в горячем сепараторе усовершенствованной конструкции при реакторном давлении. Затем отделенные продукты проходят через реактор заключительного гидрирования. Этот уникальный этап переработки максимально повышает качество дистиллятного продукта. К тому же он поднимает эффективность рециркуляции непревращенного сырья в реактор крекинга, позволяя снизить глубину превращения за один проход, что улучшает избирательность и выход продукта. Расположение реакторов называется *обратным* по той причине, что рециркулят вначале проходит через катализатор гидрокрекинга, а затем уже через катализатор гидроочистки. Преимущества обратного расположения реакторов заключаются



Таблица 7.2.2. Типичная структура выхода продуктов гидрокрекинга\*

	Дистиллят	Бензиновые фракции
Выход:		
NH <sub>3</sub> , %масс.	0,1	0,1
H <sub>2</sub> S, %масс.	2,6	2,6
C <sub>2</sub> -, %масс.	0,6	0,8
C <sub>3</sub> , %масс.	1,0	3,3
C <sub>4</sub> , %об.	3,5	21,4
легкие бензиновые фракции, %об.	7,5	39,1
тяжелые бензиновые фракции, %об.	11,4	68,9
дистиллят, %об.	94,0	—
Свойства продукта:		
погон авиационного топлива:		
высота некоптящего пламени, мм	29	—
температура кристаллизации, °F (°C)	-74 (-59)	—
содержание ароматических, %об.	9	—
погон дизельного топлива:		
цетановое число	60	—
бензиновые фракции:		
объемное содержание парафинов, нафтен и ароматических углеводородов	—	33/55/12
ОЧи	—	70

\* Исходные данные: сырьё — вакуумные газойли ближневосточной нефти; плотность 22,2 °API; содержание серы 2,5 %масс.

*UOP* продолжает разрабатывать катализаторы, улучшение характеристик которых достигается не за счет выхода или активности. На рис. 7.2.7 показаны кривые соотношения между активностью и избирательностью для предыдущих и текущих поколений катализаторов гидрокрекинга. Избирательность к дизельным продуктам показана на

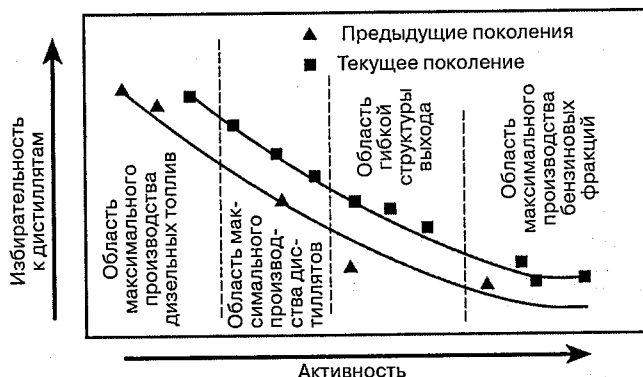


Рис. 7.2.7. Катализаторы процесса *Unicracking* нового поколения с улучшенными характеристиками

вертикальной оси, активность катализатора — на горизонтальной. Каждому маркеру на кривых соответствует отдельный тип катализатора *UOP*. В настоящее время для улучшения соотношения между выходом и активностью разрабатываются новые поколения катализаторов.

## КАПИТАЛЬНЫЕ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ЗАТРАТЫ

Капитальные и эксплуатационные затраты на установку гидрокрекинга зависят:

- от степени трудности переработки сырья;
- целевой номенклатуры продуктов;
- целевых требований к качеству продуктов.

Целевая номенклатура продуктов сильно влияет на компоновку оборудования, о чём говорилось в предыдущем разделе. Если сырьё содержит деметаллизированные компоненты или по каким-либо другим причинам труднее поддается переработке, это может потребовать более жестких условий, чем для гидрокрекинга вакуумных газойлей. Повышенная жесткость условий отражается на оборудовании, расходе водорода и энергоносителей и объеме катализатора. Как правило, для производства авиационных топлив требуются более жесткие условия, чем для производства полного спектра дизельных продуктов. На получение бензиновых фракций тратится больше водорода, чем на авиационные или дизельные топлива.

Каждый случай рассмотреть невозможно; можно лишь привести типичные примеры. Цифры в последующих таблицах даны только для справки; в отдельных случаях возможны отклонения. В табл. 7.2.3 приведены типичные данные по капитальным затратам. Типичный расход энергоносителей дан в табл. 7.2.4.

**Таблица 7.2.3.** Капитальные затраты на установку гидрокрекинга\*

Режим производства	Дистиллят	Бензиновые фракции
Сметная стоимость сооружения, долл. на барр./сут комбинированного сырья	2500—3500	2000—3000

\* По состоянию на 1 января 2002 г.; включены материальные и трудовые затраты на проектно-конструкторские и инженерно-строительные работы в размере 20%; не включена стоимость сооружения водородной установки.

**Таблица 7.2.4.** Типичные данные по расходу энергоносителей для установок гидрокрекинга

Показатель	Значение
Электроэнергия, кВт	200—450
Топливо, 10 <sup>6</sup> БТЕ/ч	2—6
Охлаждающая вода, галлон/мин	40—120
Пар промежуточного давления, тыс. фунтов (т) в час	0,25—0,50 (0,11—0,22)
Конденсат, тыс. фунтов (т) в час	0,2 (0,08)

*Примечание:* из расчета на переработку 1000 барр./сут свежего сырья.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Я хотел бы выразить благодарность д-ру Сухейлю Абдо за его комментарии к разделам данной главы, затрагивающим химию процессов и катализаторы.

## **Часть VIII**

# **ГИДРООЧИСТКА**





# Глава 8.1

## ПРОЦЕССЫ ГИДРООЧИСТКИ *CHEVRON LUMMUS GLOBAL* ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ ИЗ ОСТАТОЧНОГО СЫРЬЯ

Дэвид Н. Броссар  
*Chevron Lummus Global*  
*Richmond, California*

### ВВЕДЕНИЕ

Процессы гидроочистки атмосферных и вакуумных остатков, разработанные компанией *CLG*, применяются для получения малосернистого котельного топлива и подготовки сырья каталитического крекинга — вакуумных газойлей и остатков для *FCC* и *RFCC* соответственно, а также сырья легкого крекинга и замедленного коксования. Более половины действующих установок гидроочистки остатков (ГОО) в неподвижном слое катализатора работают по технологии *CLG*.

В процессе ГОО происходит удаление примесей и расщепление тяжелых молекул сырья с образованием более легких продуктов. Технологию ГОО вначале применяли для удаления серы из атмосферных и вакуумных остатков, отсюда и происхождение термина *десульфуризация*. На современных установках ГОО также удаляются азот, углеродистый остаток (см. раздел «Химия процесса»), никель и ванадий, а тяжелые молекулы крекируются. Глубина удаления примесей зависит от сырья и качества целевых продуктов. Глубина удаления серы превышает 95%, металлов (в основном никеля и ванадия) — 98%, азота и углеродистых остатков — 70%. В промышленном масштабе глубина крекинга вакуумных остатков с температурой кипения выше 538 °C в более легкие компоненты достигает 60 %об. На установках ГОО применяется неподвижный слой катализатора, перерабатывающий сырьё в условиях умеренных давлений (от 2133 до 2850 фунт/дюйм<sup>2</sup> (150–200 атм)) и температур (от 662 до 797 °F (350–425 °C)) в обогащенной водородом среде (молярная концентрация водорода на входе в реактор от 80 до 95%). Сырьем для установок гидроочистки обычно служат остатки атмосферной и вакуумной перегонки с НК 698 и 1000 °F (370 и 538 °C) соответственно. Возможна и переработка вакуумных остатков выше 1067 °F (575 °C). Установки гидроочистки способны перерабатывать и другое сырьё: деасфальтизаты, нефтяные пеки, а также вакуумные газойли и ТГ установок висбрекинга, *FCC*, *RFCC* и коксования.

На установках ГОО можно успешно перерабатывать остатки многих сортов сырой нефти. Их неполный перечень приведен в табл. 8.1.1.

Номенклатуру сырья, которое можно экономично перерабатывать на этих установках, можно существенно расширить, если внедрить в них технологию оперативной замены катализатора. Эта технология позволяет удалять отработанный катализатор и заменять его свежим, не останавливая реактор. Появляется возможность перерабатывать тяжелое сырьё с высоким содержанием металлов или достигать большей глубины десульфуризации на установке ГОО с неподвижным слоем катализатора (см. главу 10.1).

Таблица 8.1.1. Происхождение нефтей, остатки которых успешно перерабатывались на установках компании *CLG*

Вид нефти	Место добычи
Абу-аль Бу Хуш, ОАЭ	Кувейт
Аляска, Норт-Слоуп	Лагуна
Алжирская	Мэрхем, ОАЭ
Аравийская, месторождение Берри	Майя, Мексика
Аравийская тяжелая	Мина Сауд, Кувейт
Аравийская легкая	Минас (суматранская легкая)
Аравийская средней плотности	Мурбан, ОАЭ
Басранская легкая	Огуэнджо, Габон
Кабинда, Ангола	Оман
Кано Лимон, Колумбия	Катарская сухопутная
Дубаи	Катарская морская
Дури (суматранская тяжелая)	Российская
Эль-Шауре, Венесуэла	Шэнгли № 2
Гипсланд, Австралия	Статфьорд, Норвегия
Индонезийская	Суэц
Иранская тяжелая	Тиа Хуана Песадо, Венесуэла
Иранская легкая	Умм-Шаиф, Абу-Даби
Истмус, Мексика	Западнотехасская средней плотности
Хафи, Саудовская Аравия	Западнотехасская сернистая
Киркук, Ирак	Закум, Абу-Даби

## ИСТОРИЯ ПРОЦЕССА

Гидроочистка нефтяных остатков явилась естественным расширением процесса удаления серы из дистиллятов и вакуумных газойлей путем гидроочистки [1–3]. Свою первую промышленную установку ГОО атмосферной перегонки *CLG* ввела в эксплуатацию в 1969 г. Как и многие другие первые установки ГОО, она предназначалась для удаления серы и получения малосернистого котельного топлива. Первая установка ГОО вакуумной перегонки компании *CLG*, введенная в строй в 1977 г., также предназначалась для производства малосернистого котельного топлива.

В 1984 г. японская нефтеперерабатывающая компания *Okinawa Sekiyu Seisei* первой сообщила [4] о работе установки гидроочистки в режиме крекирования. На ранней стадии цикла температуру в реакторе подняли значительно выше, чем требовалось для производства малосернистого котельного топлива, и поддерживали высокой до конца цикла. При этом происходил гидрокрекинг вакуумных остатков до более низкокипящих продуктов. Сокращалась и длительность цикла, так как в течение большей его части происходило повышенное коксообразование на катализаторе. В последние годы существует тенденция к эксплуатации установок ГОО в режиме крекинга, чтобы свести к минимуму производство котельного топлива.

Альтернативой расщеплению малоценного котельного топлива является повышение его ценности. С конца 1970-х по 1990 г. наблюдалось падение спроса и цен на высоко-

сернистое (3%) и малосернистое (1%) котельное топливо. В некоторых случаях операторы электростанций были готовы платить больше за топливо со значительно меньшим содержанием серы (от 0,1 до 0,5 %масс.). Производить такое низкосернистое топливо позволили установки ГОО. Самое низкое содержание серы в котельном топливе, промышленно производимом из сернистой нефти (около 3% серы в атмосферных остатках), составило 0,1 %масс. Такое топливо было произведено на НПЗ компании *Idemitsu Kosan* в Айши, Япония (табл. 8.1.2).

Таблица 8.1.2. Производство высококачественного низкосернистого котельного топлива\*

	Сырьё — атмосферный остаток	Продукт выше 343 °C
Содержание серы, %масс.	3,75	0,09
Вязкость, сСт при 50 °C	248	84
Относительная плотность	0,9590	0,9105
Углеродный остаток, %	7,95	2,28
Содержание Ni/V, г/т	13/40	< 1/< 1
Содержание азота, г/т	2060	644
Фракционный состав, °C:		
НК	257	272
5%	325	330
10%	353	358
20%	402	393
30%	435	425
40%	467	450
50%	502	480
60%	537	515
70%	—	555

\* Промышленные данные получены на установке ГОО компании *IKC* в Айши.

Процесс ГОО улучшает экономические показатели работы других установок. Например, снижение содержания серы в сырье *FCC* до 0,5 %масс. исключает необходимость дорогостоящего оборудования очистки дымового газа. Обогащение сырья водородом на установке гидроочистки способствует повышению выхода и качества продуктов крекинга. В 1983 г. на НПЗ компании *Phillips* в Боргере, штат Техас, заработала первая установка гидроочистки компании *CLG*, подготавливающая сырьё для действующей установки *FCC*. Установка ГОО с рабочим циклом 1 год и пропускной способностью 50 000 барр./сут предназначалась для обессеривания на 92% и деметаллизации на 91% смешанного сырья, состоявшего из малосернистого и сернистого сырья, полученного из американской и аравийской легкой нефти соответственно. Кроме снижения выбросов и расхода катализатора, предварительная очистка сырья существенно повысила выход бензина на установке *FCC* [5].

На НПЗ компании *ChevronTexaco* в Паскагуле, штат Миссисипи, установка гидроочистки применяется для подготовки сырья замедленного коксования [6]. Первоначально она была предназначена для удаления серы и металлов из этого сырья, с тем чтобы снизить их содержание в товарном коксе. Со времени пуска в 1983 г. эта установка принесла заводу значительную экономическую выгоду. Выработка кокса снизилась,

а доля легких продуктов (газойлей, дизельного топлива и бензиновых фракций) возросла. Установка в Паскагуле производительностью 96 000 барр./сут до сих пор остается крупнейшей в мире установкой ГОО.

Гидроочистка нефтяных остатков осуществляется в течение уже более чем 25 лет. За это время ее функции расширились от простого удаления серы из котельного топлива до непосредственного превращения остатков и улучшения экономических показателей установок, сырьё для которых она подготавливает. Гидроочистка остатков в неподвижном слое катализатора остается распространенным способом их преобразования.

## ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА

На рис. 8.1.1 показана упрощенная технологическая схема установок ГОО.

Нефтяное сырьё (главным образом атмосферные или вакуумные остатки, но возможны и вакуумные газойли, деасфальтизаты нефти, пеки и др.) соединяется с добавочным и рециркулирующим водородом и подогревается до температуры на входе в реактор. Нагрев обеспечивается теплообменом с потоком реактора в подогревателе сырья.

В реакторах в присутствии катализатора происходит реакция водорода с сырьем. В ходе реакций гидроочистки происходит удаление из сырья серы, азота, ванадия, никеля, углеродного остатка и других примесей, гидрирование молекул и расщепление остатков на более легкие продукты. Необходимая средняя температура катализатора вначале невелика, но по мере его старения в ходе цикла постепенно увеличивается на 81 °F (45 °C) или более. Суммарные реакции гидроочистки (такие как удаление серы и металлов) экзотермичны (см. раздел «Химия процесса»). Для предотвращения чрезмерного повышения температуры в реакторах и удержания ее в требуемом интервале в поток между реакторами и слоями катализатора подается охлажденный циркулирующий водород.

Внутреннее устройство реакторов гидроочистки хорошо продумано и обеспечивает надлежащее распределение газа и жидкости. Для поддержания равномерной температуры в многослойных реакторах охлаждающий газ равномерно диспергируется распределительными устройствами. В зависимости от нужд НПЗ CLG поставляет как одно-, так и многослойные реакторы. Первые сравнительно невелики и имеют массу от 400

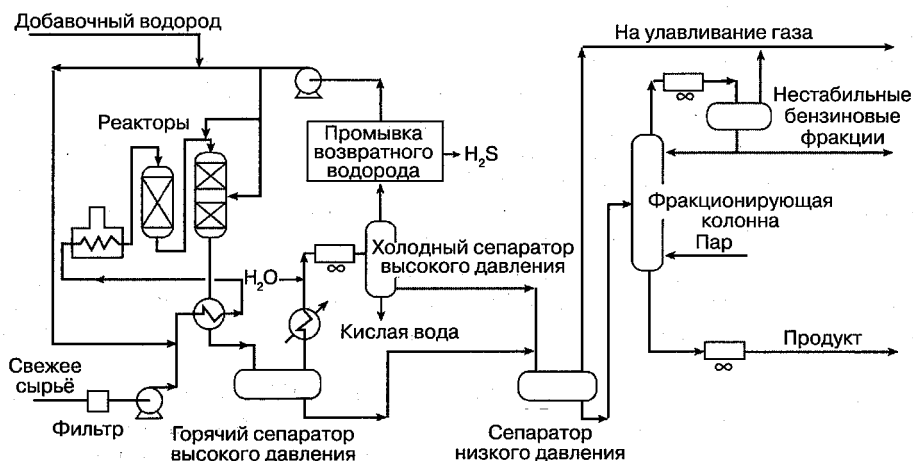


Рис. 8.1.1. Упрощенная технологическая схема установки гидроочистки атмосферных и вакуумных остатков

до 900 т, поэтому они удобнее в монтаже и при выгрузке катализатора. Многослойные реакторы крупнее и имеют массу от 600 до 1200 т, но занимают меньшую площадь, чем несколько однослойных. Этот фактор очень важен для предприятий с ограниченной площадью.

Для отвода теплоты, высвобождаемой в реакциях гидроочистки, поток из реактора охлаждается путем теплообмена с сырьем. Наличие теплообменника снижает расход топлива в подогревателе сырья. После охлаждения этот поток испаряется в горячем сепараторе высокого давления, где происходят выделение водорода и грубое разделение на легкие и тяжелые продукты. Теплообмен потока продуктов с сырьем способствует поддержанию постоянной температуры в сепараторе, что важно для сохранения состава продуктов реакций. Если температура в сепараторе чересчур высока, в нём (в условиях отсутствия катализатора) и в последующем оборудовании (в условиях отсутствия водорода и катализатора) могут протекать реакции термического крекинга и коксообразования, разлагающие продукты и ухудшающие их качество. Жидкость из горячего сепаратора после сброса давления подается в сепараторы низкого давления, а затем — в колонну фракционирования.

Пар из горячего сепаратора высокого давления охлаждается, после чего в него впрыскивается вода для улавливания сероводорода ( $H_2S$ ) и аммиака ( $NH_3$ ), образующихся в реакторах в ходе реакций гидроочистки. Смесь охлаждается для конденсации бензиновых фракций и газойля и испаряется в холодном сепараторе высокого давления, где разделяются водяной пар, вода и жидкие легкие углеводороды. Углеводородная жидкость после сброса давления подается в сепараторы низкого давления. Вода подается на установку очистки, где улавливаются сероводород и аммиак.

Обогащенный водородом газ из холодного сепаратора высокого давления поступает в абсорбер  $H_2S$ , в котором слабым аминовым раствором улавливается  $H_2S$ , оставшийся нерастворенным в воде. Очищенный газ подается в циркуляционный компрессор и компримируется, после чего его можно смешивать со свежим сырьем и использовать для охлаждения реакторов.

В целях сбережения водород очищается и возвращается в реакторы. Циркуляция водорода также важна для поддержания высоких скоростей подачи газа. Высокое соотношение водород/сырьё обеспечивает требуемый избыток первого (см. раздел «Химия процесса») и гарантирует равномерное распределение жидкостей и газа в реакторах. Циркулирующий водород используется и для охлаждения реакторов.

Жидкость из сепараторов низкого давления поступает в колонну атмосферного фракционирования, где разделяется на целевые продукты.

## ХИМИЯ ПРОЦЕССА

### Гетероатомы

Все атомы в молекулах сырой нефти, отличные от атомов водорода и углерода, называются *гетероатомами*. В их число входят атомы серы, азота, кислорода, никеля, ванадия, железа, натрия, кальция, а также небольшое количество других элементов.

### Углеродный остаток

Углеродный остаток представляет собой меру склонности углеводородов к образованию кокса. Он выражается в массовых процентах и измеряется микроуглеродистым остатком (*MCR*: методика измерения *ASTM D-4530*), углеродным остатком (коксуемость) Конрад-

сона (*CCR*: методика измерения *ASTM D-189*) или значительно более старым показателем — углеродным остатком Рэмсботтома (*RCR*: методика измерения *ASTM D-524*). Методика измерения *MCR* предпочтительнее, так как она точнее других и требует для измерения пробы сравнительно небольшого объема. Приборы для измерения *MCR* весьма недороги. *MCR* приблизительно равен *CCR*; оба этих показателя достаточно хорошо коррелируют с *RCR*. Знание величины углеродного остатка полезно при прогнозировании поведения сырья на установке коксования или *FCC*. Углеродный остаток, хотя и не является непосредственной мерой количества кокса, образующегося при переработке сырья при коксовании или крекинге, достаточно хорошо коррелирует с ним.

## Асфальтены

Нефтяные остатки состоят из широкого спектра молекул. Число различных молекул в остатках слишком велико, чтобы их можно было классифицировать, поэтому исследователи для лучшего изучения этих молекул разработали аналитические методы их разделения. Наиболее распространено разделение нефтяных остатков на асфальтены и мальтены. Для этого остатки растворяют в больших количествах *n*-парафинов, таких как *n*-гептан или *n*-пентан. Мальтеновая фракция остается в растворе в одной фазе с парафином, а асфальтены выпадают в осадок, образуя отдельную фазу. Этот же принцип лежит в основе процесса обработки, называемого деасфальтизацией растворителями.

Мальтеновую фракцию можно далее разделить на фракции различной полярности. Это происходит пропусканием через колонну с насадками из различных адсорбентов. Полное описание методик такого разделения приводит Спейт [7].

Мнения относительно состава молекул асфальтенов, не говоря уже об их нерастворимости в парафиновом растворителе, сильно расходятся. Проблема асфальтенов по-прежнему остается крайне важной. Так как концентрация гетероатомов в асфальтенах высока, для глубокого их удаления необходима хотя бы частичная гидропереработка асфальтенов. Кроме того, для превращения последних в транспортируемые топлива нужно повысить содержание в них водорода.

Главная задача — преобразовать асфальтеновые молекулы в неасфальтеновые. Когда условия переработки атмосферных или вакуумных остатков становятся жестче, образуется кокс (например, на установке коксования или каталитического крекинга) либо асфальтены становятся нерастворимыми в перерабатываемых остатках и выпадают в осадок в виде липкого, забивающего оборудование вещества, называемого *сухим илом*. Изначально асфальтены растворены в мальтенах исходных остатков, поэтому образование сухого ила вызывается определенными изменениями в мальтенах или асфальтенах либо в них обоих. Как правило, на практике образование сухого ила ограничивает глубину переработки остатков (см. ниже подраздел «Образование сухого ила»).

## Реакции гидроочистки

Реакции при ГОО протекают в жидкой фазе, так как при существующих давлении и температуре в реакторе значительная часть остаточного сырья и продуктов не испаряется. Так как парциальное давление водорода очень высоко и он присутствует в реакторе в большом избытке (обычно от 10 до 30 молей водорода на каждый моль сырья), сырьё в реакторе насыщается водородом. Молекулы сырья и водорода диффундируют через жидкость, заполняющую поры катализатора, и адсорбируются на его поверхности, где происходят реакции гидроочистки. Крупные молекулы образуют более прочные связи с поверхностью катализатора, чем малые. Это означает, что если крупные молекулы ва-

куумных остатков успешно диффундируют в поры, то они будут преобладать в реакциях на катализаторе. Затем молекулы продукта десорбируют с поверхности катализатора и диффундируют из жидкости, заполняющей его поры.

На поверхности катализатора происходит удаление из молекул остатков атомов серы, азота, никеля и ванадия, а также разрыв углерод-углеродных связей. Эти реакции ведут к расщеплению исходного сырья на более легкие продукты. В результате снижается вязкость сырья. Если продукт предназначен для использования в качестве котельного топлива, для достижения необходимой вязкости потребуется меньший объем дорогостоящего дистиллятного разбавителя (такого как авиационное или дизельное топливо).

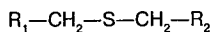
Процесс гидроочистки крайне экзотермичен. Тепло, выделяемое в ходе реакций, повышает температуру газа и сырья по мере их продвижения через слои катализатора. Температура в реакторах контролируется введением охлаждающего водорода между реакторами и между слоями катализатора. Теплота реакций используется в теплообменниках на предварительный подогрев сырья потоком продуктов из реакторов.

Механизмы удаления разных примесей принципиально различаются, что обусловлено структурой молекул остатков. Атомы серы содержатся в виде мостиков между двумя атомами углерода или в насыщенных кольцевых структурах (рис. 8.1.2). Для удаления такой серы требуется всего лишь разрыв двух связей между атомом серы и двумя атомами углерода и насыщение открытых связей четырьмя атомами водорода. Когда часть молекулы, содержащей серу, получает доступ к поверхности катализатора, удаление серы происходит легко. На рис. 8.1.3 показаны реакции десульфуризации для дибензотиофена. Направление реакции с образованием фенилбензола является предпочтительным, так как в этом случае не требуется насыщение ароматической кольцевой структуры.

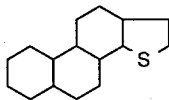
Атомы азота образуют связи в ароматических кольцах молекул остатков (рис. 8.1.4). Чтобы разорвать азот-углеродные связи и удалить азот, обычно необходимо насытить ароматическое кольцо. Ввиду этого удалить азот значительно сложнее, чем серу. На рис. 8.1.5 в качестве примера показаны реакции деазотирования хинолина. Первым шагом является насыщение ароматической кольцевой структуры. Вследствие различия в сложности реакций азот почти всегда удаляется в меньших количествах, чем сера. Для глубокого удаления азота требуются высокое парциальное давление водорода и катализатор с высокой гидрирующей активностью.

Атомы никеля и ванадия в остатках обычно образуют связи в порфириновых структурах. На рис. 8.1.6 показана типичная молекула ванадилпорфирина. Эти структуры

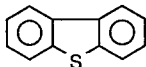
сульфид



сульфид



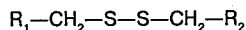
дибензотиофен



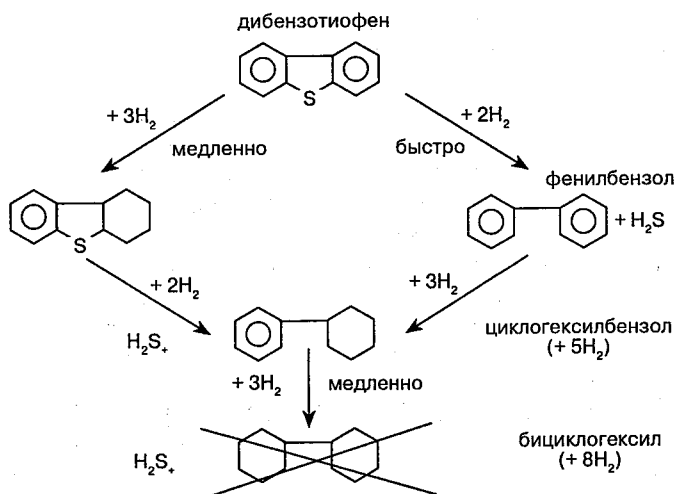
тиол



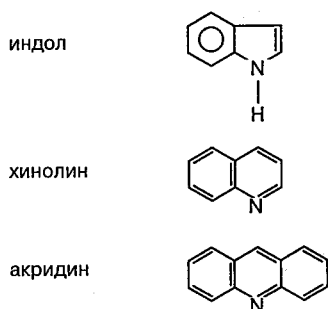
дисульфид



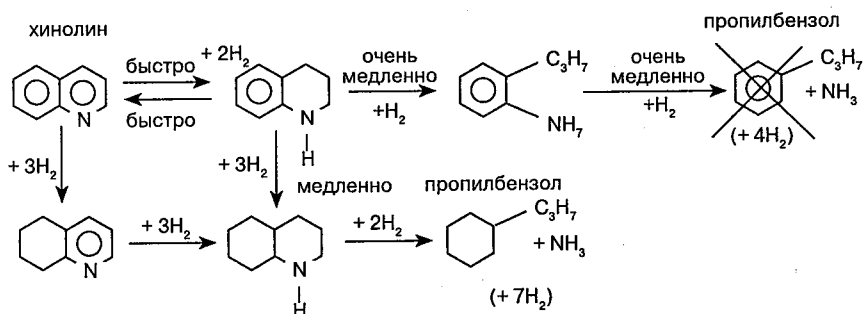
**Рис. 8.1.2.** Типичные молекулы нефти, содержащие серу. Атомы серы обычно образуют простые химические связи



**Рис. 8.1.3.** Типичная реакция десульфуризации. Сера может быть легко удалена без насыщения ароматических колец

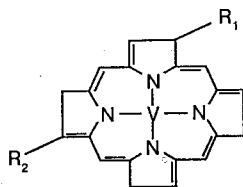


**Рис. 8.1.4.** Типичные азотсодержащие молекулы нефти. Атомы азота обычно образуют сложные ароматические связи



**Рис. 8.1.5.** Типичная реакция денитрификации. Лишь в редких случаях можно удалить азот без насыщения ароматических колец





**Рис. 8.1.6.** Типичная молекула ванадилпорфирина. Порфириновые структуры плоские, и ванадий легко удаляется, если молекулы могут диффундировать через поры катализатора

плоские, и атомы металлов удаляются сравнительно легко, если поры катализатора достаточно крупны, чтобы вместить содержащие их молекулы. Ванадий удаляется значительно легче, чем никель.

Удаляемые сера и азот преобразуются в сероводород и аммиак, которые диффундируют из пор катализатора вместе с другими реагентами. Никель и ванадий связываются серой и остаются на поверхности катализатора. Свежий катализатор подвергается быстрому загрязнению, так как его активные металлы покрываются слоем никеля и ванадия из сырья. К счастью, никель и ванадий сами являются каталитическими металлами (хотя и значительно менее активными, чем металлы катализатора), поэтому поверхность катализатора сохраняет некоторую активность, хотя и существенно меньшую, чем у свежего. Однако в конечном счете молекулы сульфидов никеля и ванадия заполняют поры катализатора и снижают способность крупных молекул остатков диффундировать через жидкость, заполняющую поры. Когда доступ молекул остатков к поверхности катализатора становится сильно ограниченным, последний теряет свою активность (см. ниже раздел «Катализаторы»).

Другой нежелательный побочный эффект реакций гидроочистки проявляется, когда тяжелая молекула остатка, адсорбированная катализатором, реагирует не с водородом, а с другой молекулой сырья. Эта проблема носит выраженный характер в случае низкого парциального давления водорода в реакторе. При этом молекулы увеличиваются в размерах, после чего они теряют способность десорбироваться с поверхности катализатора и остаются на ней в виде кокса. Кокс, образующийся таким способом, сильно деактивирует катализатор.

### Образование сухого ила

Еще один нежелательный побочный эффект — это то, что растворимость асфальтенов с увеличением глубины переработки обычно снижается. Это происходит несмотря на то, что количество асфальтенов в течение процесса гидроочистки уменьшается. Гидрирование и расщеплению подвергаются одновременно не только асфальтены, но и мальтены, причем последние гидрируются и расщепляются быстрее первых. Так как молекулы мальтенов, как правило, меньше, они легче диффундируют в поры катализатора и вступают в реакции гидроочистки. Их ароматические кольца гидрируются, а боковые алифатические цепи отщепляются. Эти реакции снижают способность мальтеновой фракции растворять асфальтены. Обычно мальтены теряют растворяющую способность быстрее, чем происходит превращение асфальтенов, и последние выпадают из раствора в осадок. Оседающие асфальтены образуют сухой ил, который забивает оборудование, и в худших случаях отлагаются на катализаторе, в конечном итоге образуя кокс. Активность катализатора быстро снижается. Даже если сухой ил не деактивирует катализатор и не заби-

вает оборудование, он может вызвать проблемы при последующей переработке продукта или сделать котельное топливо непригодным для сбыта.

## Превращение

Гидрокрекинг — превращение в присутствии водорода тяжелых, высококипящих углеводородов в легкие низкокипящие. При ГОО такое превращение может происходить вследствие разрыва углерод-углеродных связей либо удаления гетероатома, который связывал два разъединенных фрагмента. Так как большинство атомов углерода в вакуумных остатках содержится в ароматических кольцах, для разрыва связей и крекинга молекул необходимо сначала гидрировать молекулы и насытить кольца.

Гидрокрекинг остатков при их гидроочистке принято называть превращением. В этом смысле превращение определяется как разложение остатка с интервалом кипения выше определенной температуры (обычно 1000 °F (538 °C)) с образованием продукта, кипящего ниже этой температуры. Глубина превращения вычисляется как

$$(F_{T+} - P_{T+}) / F_{T+},$$

где  $F_{T+}$  — объемная доля фракции сырья, кипящей выше температуры  $T$ ;  $P_{T+}$  — объемная доля фракции продукта, кипящей выше температуры  $T$ . Гидроочистка и превращение неотделимы друг от друга: нельзя осуществить одно без другого. Для большинства распространенных катализаторов гидроочистки глубина превращения зависит главным образом от температуры катализатора и объемной скорости подачи сырья.

Замечено [4], что образование сухого ила на установках ГОО связано с глубиной превращения. Это безусловно так, если катализатор и сырьё существенно не изменяются. Присутствие вакуумных остатков в сырье может снизить глубину превращения, при которой образование сухого ила превращается в проблему (из-за того, что перерабатываемые вакуумные остатки плохо растворяют асфальтены). Отрицательно влиять на стойкость продукта могут и мелкопористые катализаторы с большой площадью поверхности, так как не исключена возможность избирательной переработки молекул мальтенов без расщепления молекул асфальтенов. Как правило, установки ГОО в неподвижном слое дают при нормальных рабочих условиях глубину превращения от 20 до 60 %об., а образование сухого ила обычно происходит, в зависимости от сырья, условий переработки и катализатора, при глубине превращения от 45 до 60 %об.

Заметим, что вакуумные остатки в сырье гидроочистки очень плохо растворяют асфальтены, особенно после гидрирования. По этой причине сухой ил начинает образовываться при глубине крекинга на 5–10% выше, чем на установках гидроочистки атмосферных остатков.

## КАТАЛИЗАТОРЫ

Выбор активности катализаторов для ГОО — это нахождение компромисса. Первые катализаторы, предназначавшиеся для гидроочистки легких нефтей, имели слишком мелкие поры для ГОО: они забивались металлом и коксом, в результате чего катализатор быстро терял активность. Путем увеличения размеров пор их пытались приспособить для гидроочистки атмосферных и вакуумных остатков, но это вело к уменьшению площади активной поверхности и существенному снижению активности в реакциях гидроочистки.

Катализаторы для ГОО в неподвижном слое обычно изготавливаются в виде прессованных таблеток из оксида алюминия. Таблетки пропитываются катализирующими металлами, часто называемыми *активными металлами*, обладающими хорошей активностью в реакциях гидрирования. В число активных металлов катализаторов установок ГОО входят кобальт, никель, молибден и другие материалы, защищенные патентами. Таблетки невелики и имеют диаметр от 0,8 до 1,3 мм, так как кинетика реакций ограничена условиями диффузии; мелкие таблетки с большой удельной поверхностью обеспечивают лучшую диффузию по сравнению с крупными молекулами остатков, что ведет к лучшей химической активности. Часто применяются прессованные таблетки различных форм, позволяющие при большой удельной поверхности удерживать перепад давлений в реакторе на приемлемом уровне.

Поры катализаторов гидроочистки должны быть достаточно крупными по сравнению с порами катализаторов других процессов, чтобы вмещать крупные молекулы перерабатываемых остатков. Однако такое увеличение размеров пор ведет к снижению суммарной площади их поверхности, а значит и активности катализатора. Другая сложность заключается в том, что никель и ванадий, удаляемые из остатков, образуют сульфиды, оседающие на поверхности катализатора. Они нарастают на активной поверхности и заполняют поры. Сульфиды металлов склонны оседать вблизи устьев пор и закупоривать их. Это обусловлено тем, что молекулы остатков, содержащие никель и ванадий, имеют довольно большие размеры и не успевают до удаления металлов диффундировать вглубь пор. Диффузию крупных молекул остатков еще более затрудняют сульфиды металлов, перекрывающие устья пор. Если молекула не имеет возможности проникнуть в пору и получить доступ к активной поверхности катализатора, она не может вступать в реакции гидроочистки.

Чтобы найти компромисс между мелкими и крупными порами, CLG разработала системы катализаторов с активностью, возрастающей по направлению движения сырья. Сырьё вначале контактирует с катализатором с крупными порами, который успешно удаляет из крупных молекул примеси никеля и ванадия, не теряя при этом активность из-за забивания пор сульфидами удаленных металлов. Последующие слои катализатора, через которые проходит сырьё уже со сниженным содержанием никеля и ванадия, имеют более мелкие поры и большую поверхностную активность, достаточную для протекания реакций гидроочистки.

Катализаторы CLG для установок ГОО разрабатываются и производятся компанией *Refining Technology (ART)*, совместным предприятием *ChevronTexaco* и *Grace Division*. CLG называет свои катализаторы, предназначенные для удаления металлов и стойкие к этим металлам, *катализаторами гидродеметаллизации*. Но они способны промотировать и гидрообессеривание, гидродеазотирование, а также другие реакции. Катализаторы, проявляющие высокую активность в реакциях уменьшения углеродного остатка и серы и менее устойчивые к металлам, называют *катализаторами гидрообессеривания гидродесульфуризации*. Вдобавок к тому, что они всё же проявляют определенную устойчивость к металлам (хотя и не столь высокую, как катализаторы гидродеметаллизации), эти катализаторы достаточно активны в реакциях гидродеметаллизации и гидродеазотирования. CLG также располагает несколькими типами катализаторов, весьма активных в реакциях гидродеазотирования. Это наиболее трудно протекающие реакции. Катализаторы гидродеазотирования также весьма активны в реакциях гидрообессеривания, уменьшения углеродного остатка и крекинга. Они проявляют сравнительно низкую активность в реакциях гидродеметаллизации и чувствительны к отравлению металлами.

Выбор количества и типов катализаторов для установок ГОО требует изучения большого объема данных опытных и промышленных установок, а также моделирования кинетики реакций.

## ГИДРОПЕРЕРАБОТКА ВАКУУМНЫХ ОСТАТКОВ

Во многих странах спрос на бензин по сравнению со средними дистиллятами значительно ниже предложения, которое способны обеспечить предприятия, перерабатывающие мощности которых основаны на процессе каталитического крекинга. Для получения высокого выхода высококачественных средних дистиллятов ориентируются на процесс гидрокрекинга вакуумных газойлей (см. главу 7.2).

Привлекательность вакуумных газойлей как сырья для FCC поставила вопрос о возможности подачи на гидроочистку сырья, состоящего полностью из вакуумных остатков. Установки CLG успешно перерабатывают такое сырьё еще с 1977 г.

В табл. 8.1.3 приведены приемлемые свойства сырья для FCC остаточного сырья (RFCC). Эти свойства легко обеспечиваются установками гидроочистки атмосферных остатков, а также установками гидроочистки, перерабатывающими вакуумные остатки аравийской тяжелой, аравийской легкой и кувейтской нефтей, как и большинства других распространенных сортов сырой нефти.

Таблица 8.1.3. Целевые свойства сырья для RFCC

Показатель	Значение
Содержание серы	Максимум 0,5%, чтобы исключить десульфуризацию дымового газа
Углеродный остаток	Максимум 7–10%, чтобы уменьшить потребность в охлаждении катализатора
Суммарное содержание никеля и ванадия	От 5 до 25 г/т, чтобы ограничить расход катализатора
Крекируемость	Сочетание содержания водорода, интервала кипения и вязкости, способствующее испарению и крекингу в точке инъекции

Вакуумные остатки перерабатывать труднее, чем атмосферные, так как в них нет легко перерабатываемых вакуумных газойлей. Поэтому работа установок гидроочистки вакуумных остатков в значительной степени зависит от способности катализаторов расщеплять тяжелые соединения. CLG и ART адаптировали катализаторы для применения в процессах гидроочистки и тех и других остатков. Катализаторы, предназначенные для использования в гидроочистке атмосферных остатков, необязательно будут эффективными для вакуумных, и наоборот.

Об эффективности катализатора при переработке вакуумных остатков говорит глубина деметаллизации, удаления асфальтенов и десульфуризации, достигаемая без потери стабильности продукта (без осаждения твердых веществ или асфальтенов). В табл. 8.1.4 показан пример опытной установки гидроочистки, перерабатывающей смесь вакуумных остатков аравийской легкой и кувейтской нефтей с 99%-ной глубиной деметаллизации, 97%-ной глубиной десульфуризации и уменьшением углеродного остатка на 82%. Таблица четко иллюстрирует возможности процесса, хотя на самом деле такая высокая степень очистки требуется редко.

Таблица 8.1.4. Показатели работы опытной установки гидроочистки вакуумных остатков

Сырьё*	До гидроочистки	После гидроочистки
НК и выше, °C	538+	343+
Плотность, °API	4,6	18,1
Углеродный остаток Конрадсона, %масс.	23,1	5,7
Содержание серы, %масс.	5,3	0,24
Содержание азота, %масс.	0,42	0,15
Суммарное содержание никеля и ванадия, г/т	195	3
Вязкость, сСт при 100 °C	5500	32
Глубина превращения компонентов с температурой кипения выше 538 °C, %об.		54,2
Выход продуктов с температурой кипения выше 343 °C, %об.		81,4
Расход Н <sub>2</sub> в н. у., фут <sup>3</sup> (46,2 м <sup>3</sup> ) на баррель сырья		1650

\* Смесь вакуумных остатков аравийской легкой и кувейтской нефтей в объемном соотношении 50/50.

Вакуумные остатки значительно более вязкие, чем атмосферные. Непривычная гидродинамика реактора с двухфазным течением, встречающаяся при переработке вакуумных остатков, диктует необходимость специальных конструктивных решений во избежание чрезмерно высоких и неустойчивых перепадов давлений. Этот вопрос был предметом значительного объема испытаний на опытной установке, а также масштабных проверок, проведенных перед пуском в 1977 г. первой установки гидроочистки вакуумного остатка на НПЗ *ChevronTexaco* в Эль-Сегундо. Опыт, полученный при переработке 100%-ных вакуумных остатков в Эль-Сегундо, явился, наряду с данными предыдущих лабораторных исследований, основой для проектирования установки компании *Nippon Petroleum Refining*, которая была сооружена на НПЗ компании в Муроране (Япония) и введена в эксплуатацию в 1982 г. [8]. Обширный опыт переработки сырья, на 100% состоящего из вакуумных остатков, позволил *CLG* создать безотказную технологию.

### Перевод установок гидроочистки атмосферных остатков на переработку вакуумных остатков

Установка гидроочистки на НПЗ компании *Japan Energy* (ранее — *Nippon Mining*) в Мицushima в течение нескольких лет перерабатывала атмосферные остатки, а в 1981 г. была успешно переведена на переработку вакуумных остатков [9]. В течение нескольких циклов работы катализатора после перевода постепенно повышали долю вакуумных остатков в сырье, пока она не составила 100% в течение всего цикла.

## ВОЗМОЖНОСТИ ПЕРЕРАБОТКИ СЫРЬЯ

### Твердые примеси

Кроме уже рассмотренных выше примесей (сера, азот, углеродный остаток, никель и ванадий), в остатках присутствуют высокие концентрации твердых частиц, таких как накипь сульфида железа и резервуарного ила. Если такое сырьё подавать непосредственно на установку гидроочистки с неподвижным слоем катализатора, то частицы будут отфильтровываться катализатором и образовывать корку. Эта корка резко повысит перепад

давлений в слое, нарушит распределение сырья и газа в реакторе и в конечном счете вынудит остановить установку из-за чрезмерного перепада давлений.

Первая линия защиты от частиц — фильтры сырья. Эти фильтры имеют ячейки небольших размеров (обычно 25 микрон), что позволяет пропускать сырьё и задерживать твердые частицы. Когда перепад давлений на фильтре становится слишком большим, он автоматически выводится из эксплуатации и очищается путем обратной промывки сырьем. Частицы, задерживаемые фильтрами сырья, способны вызвать резкий рост перепада давлений в реакторах, поэтому на всех установках ГОО сырьё обязательно фильтруется. От проникновения мелких частиц в катализатор не защищает даже фильтр.

Некоторые из не задержанных фильтром частиц настолько малы, что свободно проходят через катализатор реакторов. Такие частицы не оказывают влияния на работу установки. Однако другие частицы, не задержанные фильтром, имеют больший размер и остаются в катализаторе. Они заполняют пространство между таблетками катализатора, что ведет к росту перепада давлений в реакторе. Перепад давлений растет особенно быстро, когда частицы скапливаются в одном месте внутри реактора. Рост перепада давлений может вынудить снизить скорость подачи сырья или вообще остановить работу установки еще до того, как катализатор отработает весь цикл.

Кроме частиц, значительные затруднения в работе установки ГОО в неподвижном слое могут вызвать такие высокоактивные металлы, как железо. Растворенное железо весьма активно и легко выпадает из сырья на наружную поверхность активных таблеток катализатора. Выпавшее железо быстро заполняет пространство между таблетками и увеличивает перепад давлений. В некоторых сортах нефти присутствует растворенный кальций, способный вызвать рост перепада давлений и отравление катализатора.

### **Сортировка катализатора для предотвращения роста перепада давлений**

На ранней стадии развития процессов ГОО высокое содержание растворенного и нерастворенного железа в некоторых калифорнийских нефтях заставило *CLG* разработать технологию сортированных верхних слоев [10], призванную ограничить трудности, вызываемые этими металлами. В 1965 г. *CLG* первой применила технологию сортированного слоя на промышленной установке гидроочистки. На установке гидроочистки вакуумного остатка, сырьё для которой содержало более 50 г/т кальция, использовались специальные катализаторы для его удаления. Эффективная сортировка катализатора сочетает в себе сортировку по размерам и форме, а также по активности.

Цель физической сортировки — задержать частицы, способные закупорить мелкие гранулы активного катализатора. Тщательно подбирая размеры и формы гранул катализатора, можно добиться улавливания частиц в нескольких слоях и тем самым предупредить вызываемый ими рост перепада давлений.

Сортировка катализатора по активности означает постепенное увеличение площади активной поверхности в направлении движения сырья. Вначале сырьё контактирует с катализатором с очень низкой активностью, вбирающим в себя активные металлы (например, железо и кальций). Уловленные металлы не заполняют пространство между гранулами, поэтому перепад давлений не растет. Активность катализатора в последующих слоях возрастает, и все активные металлы оказываются уловленными.

Сортировка катализатора для предотвращения роста перепада давлений не может быть точно воспроизведена в малых масштабах (на опытных установках), так как в этом случае режим потока сильно отличается от реального. Основу методики сортировки катализатора, применяемой *CLG* и *ART*, составляет обширный практический опыт. Этот

опыт включает в себя данные промышленной установки, перерабатывающей деасфальтизаты, которые содержат железо в твердой и растворенной фазах, а также весьма активные никель и ванадий. Надлежащая сортировка катализатора позволяет полностью выработать активность последнего без преждевременной остановки из-за чрезмерного роста перепада давлений.

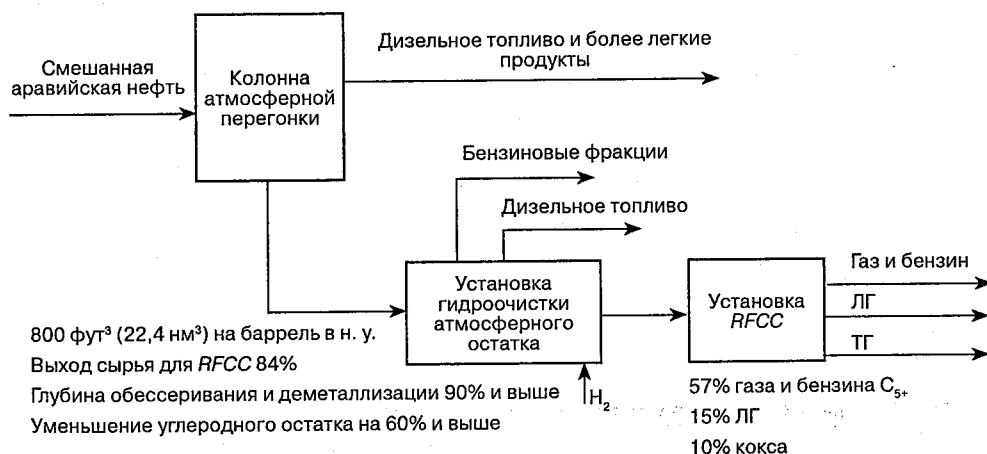
### Гибкость номенклатуры сырья

На установках ГОО перерабатывается множество видов сырья. Успешно продемонстрирована переработка вакуумных остатков с вязкостью до 6000 сСт при 100 °С [6]. На установке гидроочистки атмосферных остатков с неподвижным слоем промышленно перерабатывалось сырьё с суммарным содержанием никеля и ванадия до 500 г/т [11]. Катализаторы *CLG* при длительности цикла в один год способны выдерживать суммарное содержание никеля и ванадия в сырье свыше 200 г/т. При условии предварительной обработки в реакторе с оперативной заменой катализатора можно перерабатывать сырьё с суммарным содержанием никеля и ванадия, значительно превышающим 200 г/т, в течение по меньшей мере однолетнего цикла. Снижая содержание металлов в сырье до приемлемых уровней, технология с оперативной заменой катализатора увеличивает возможности по переработке менее дорогостоящего сырья с высоким содержанием металлов (см. главу 10.1).

## ПРОМЫШЛЕННОЕ ПРИМЕНЕНИЕ

В связи с тем, что принимаются всё более строгие законы по охране окружающей среды, ГОО продолжают применять в производстве малосернистого котельного топлива для электростанций. Однако НПЗ всё чаще стремятся снизить выход котельного топлива и увеличить выход сырья для процессов крекинга.

На рис. 8.1.7 показана простая схема превращения остатков в моторный бензин с использованием установки *RFCC*. В этой схеме установка гидроочистки сырья существенно улучшает сырьё крекинга. Предварительная обработка остатков повышает содержание водорода и снижает содержание примесей. Такого улучшения требуют многие виды

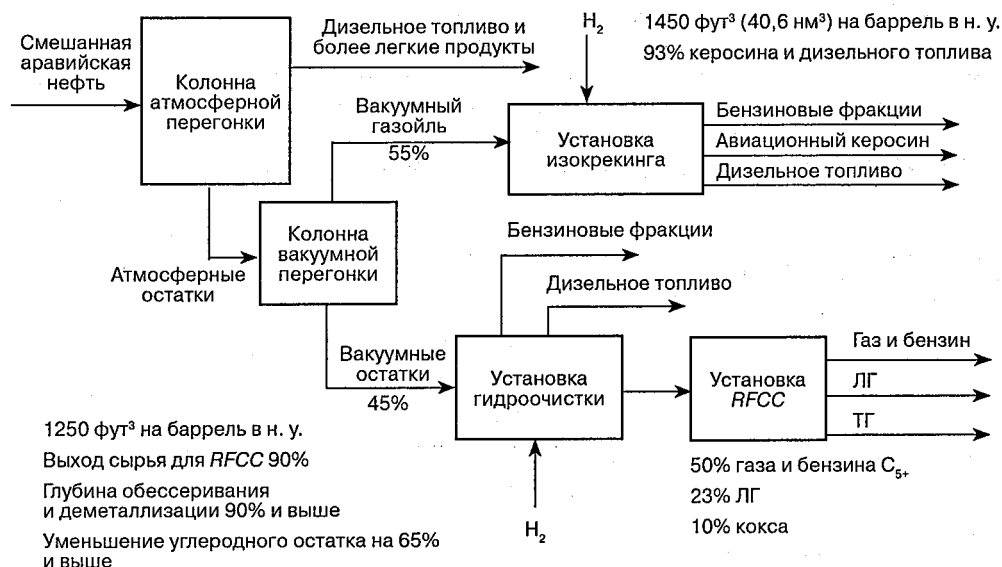


**Рис. 8.1.7.** Простая малозатратная схема превращения остатков в средние дистилляты и бензин

сырья для установок *RFCC*. Предварительная гидроочистка атмосферных остатков, которые можно подавать непосредственно на установку крекинга, улучшает экономические показатели превращения и повышает выход готовых легких продуктов.

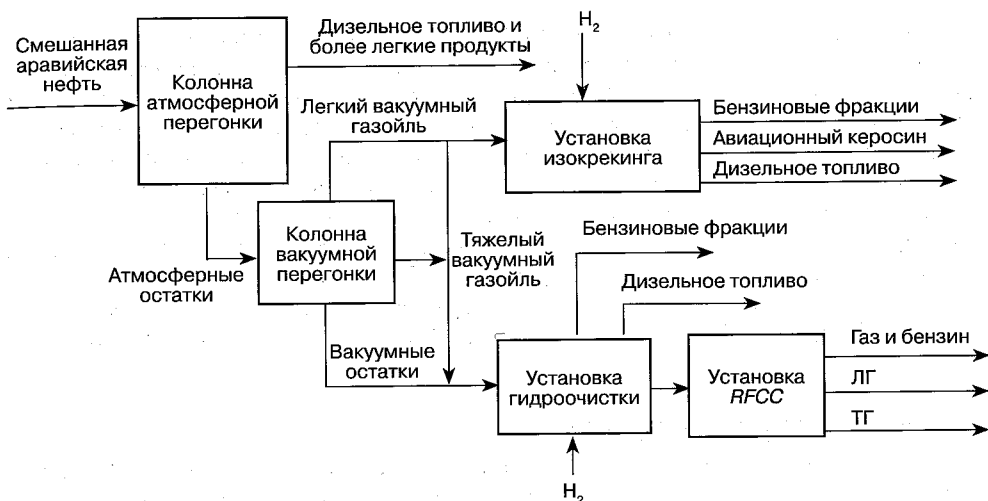
В некоторых проектах по переработке остатков средние дистилляты являются более желательным продуктом, чем моторный бензин. В этих случаях для получения высококачественных средних дистиллятов из вакуумных газойлей предпочтительно направлять их на установку изокрекинга. На рис. 8.1.8 показана схема, в которой атмосферные остатки подаются в колонну вакуумной перегонки в целях получения вакуумных газойлей для установки изокрекинга. После этого вакуумные остатки предварительно обрабатываются в установке гидроочистки и подаются на установку *RFCC*. В схему включена установка гидроочистки с большой глубиной переработки [12], способная подготовить приемлемое для крекинга сырьё. Такая схема обеспечивает оптимальный расход водорода. Процесс изокрекинга расходует водород лишь на превращение вакуумных газойлей в средние дистилляты. Потребление водорода установкой гидроочистки вакуумных остатков не выходит за пределы количеств, необходимых для повышения летучести сырья либо предписанных для поддержания оптимального содержания этого газа на установке *RFCC*.

Во многих проектах по переработке остатков требуется изменять соотношение выхода бензина и средних дистиллятов в соответствии с рыночным спросом. На рис. 8.1.9 показана схема, в которой граница разделения фракций в колонне вакуумной перегонки изменяется от 797 °F (425 °C) при максимальном производстве бензина до 1049 °F (565 °C) в режиме максимального производства средних дистиллятов. Водорода расходу-



**Рис. 8.1.8.** Превращение остатков в средние дистилляты и моторный бензин. Перевод гидроочистки атмосферных остатков на переработку вакуумных остатков и применение процесса изокрекинга позволяют производить готовые средние дистилляты

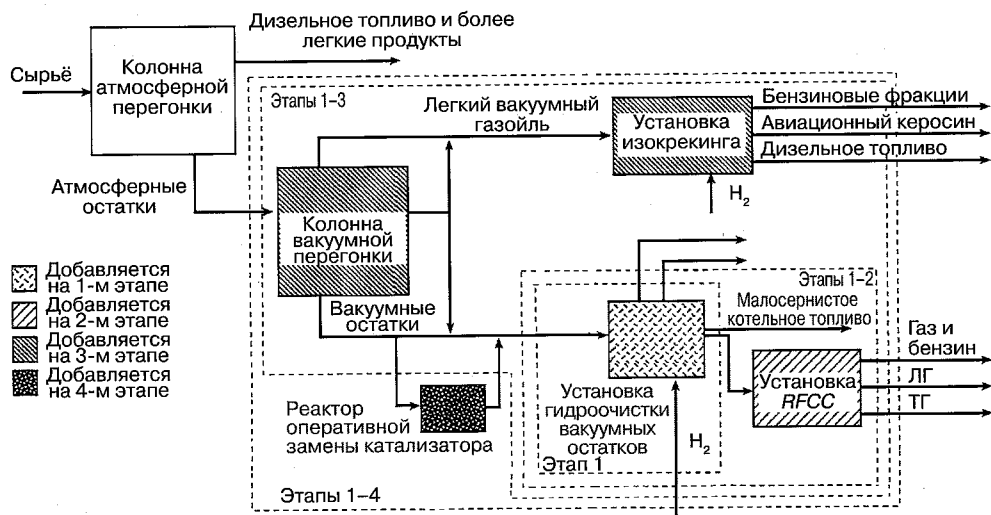




**Рис. 8.1.9.** Гибкость соотношения выходов легких дистиллятов и бензина при переработке сырья на установках гидроочистки вакуумного остатка и *RFCC*. Изменяя границу отделения вакуумных газойлей в колонне вакуумной перегонки, можно реагировать на изменение рыночного спроса

ется ровно столько, сколько требуется для удовлетворения требований к получаемым продуктам.

Некоторые проекты переработки остатков должны осуществляться в несколько этапов. На рис. 8.1.10 показан гипотетический переход от проекта простой очистки остатков к проекту полной и гибкой переработки, состоящий из четырех этапов. На первом этапе установка гидроочистки снижает выход котельного топлива и повышает его каче-



**Рис. 8.1.10.** Поэтапная реализация проекта превращения остатков. Технологии гидроочистки *CLG* позволяют реализовывать проекты превращения остатков поэтапно, в соответствии с изменяющимся рыночным спросом

ство. На втором этапе добавляется установка *RFCC* для полного расщепления остатков. На третьем этапе проект еще более расширяется путем добавления колонны вакуумной перегонки с переменной границей отделения и установки изокрекинга для получения высококачественных средних дистиллятов из вакуумных газойлей. Установка гидроочистки перерабатывает атмосферные остатки с более высокой температурой отделения, чем первоначальная, или чистые вакуумные остатки (в случае, когда вакуумные газойли полностью подаются на установку изокрекинга). Важно, чтобы установка гидроочистки на первом этапе была способна перерабатывать как атмосферные, так и вакуумные остатки. Наконец, на четвертом этапе установка гидроочистки атмосферного или вакуумного остатка снабжается реактором с оперативной заменой катализатора, чтобы обеспечить большую гибкость при переработке менее дорогостоящего сырья с высоким содержанием металлов.

### Типичный выход и свойства продуктов

В табл. 8.1.5 показаны выход и свойства продуктов типичной установки ГОО, производящей из атмосферных остатков тяжелой аравийской нефти (температура кипения 650 °F и выше) высококачественное сырьё для установки *RFCC* (с содержанием серы 0,4 %масс.).

Таблица 8.1.5. Выход и свойства продуктов типичной установки ГОО, производящей сырьё для установки *RFCC*\*

	Комбинированное сырьё		Продукты					
	Сырьё	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	NH <sub>3</sub>	C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub>	C-280 °F	280-650 °F	> 650 °F
Производительность, барр./сут	70 000					1346	10 145	61 058
%масс. от сырья	100,00	1,43 (940 фут <sup>3</sup> (26,3 нм <sup>3</sup> ) на баррель в н. у.)	4,28	0,22	0,23	1,38	12,51	82,81
%об. от сырья	100,00					1,92	14,49	87,23
Плотность, °API	11,8					68,2	34,5	19,4
Содержание серы, %масс.	4,37					0,004	0,034	0,40
Содержание азота, %масс.	0,30					0,003	0,016	0,14
Углеродный остаток, %масс.	13,6							5,5
Вязкость, сСт при 50 °C	3240							160
Содержание никеля, г/т	34							5
Содержание ванадия, г/т	97							5

\* Сырьё — атмосферные остатки тяжелой аравийской нефти с температурой кипения выше 650 °F (343 °C).

### Сведения о капиталовложениях и расходе энергоносителей

В табл. 8.1.6 показаны данные о капитальных затратах на установку ГОО, выход и свойства продуктов которой приведены в табл. 8.1.5. Данные основаны на аналогичных проектах, реализованных CLG на ее НПЗ.

**Таблица 8.1.6.** Капитальные затраты на установку ГОО, подготавливающую сырьё для установки RFCC\*

Показатель	Значение
Производительность, барр./сут	70 000
Длительность цикла, сут	335
Коэффициент загрузки	0,92
Капитальные затраты в пределах границы установки, млн долл.:	
основные материалы:	107,2
реакторы	73,3
обвязка реакторов	22,5
фракционирование	4,8
компримирование добавочного водорода	6,6
затраты на монтаж	79,3
инженерно-технические расходы	17,9
косвенные затраты	29,8
всего	234,2
Суммарные затраты вне границ установки (30% от затрат в пределах границы), млн долл.	70,3
Стоимость загрузки катализатора, млн долл.	8,8

\* Основа для расчета: II кв. 1995 г., североамериканское побережье Мексиканского залива.

В табл. 8.1.7 даны типичные эксплуатационные затраты (за рабочие сутки и на баррель переработанного сырья) для установки гидроочистки атмосферного остатка с пропускной способностью 70 000 барр./сут, выход и свойства продуктов которой приведены в табл. 8.1.5. В основе расчета лежит производственный опыт CLG. Данные не включают капитальных затрат на установку гидроочистки и на водородную установку (если она необходима).

В табл. 8.1.8 приведены типичные данные по суммарным затратам на эксплуатацию той же установки гидроочистки с пропускной способностью 70 000 барр./сут с учетом амортизационных отчислений в размере 25% от расчетной суммы капитальных затрат в пределах и вне пределов границ установки. В себестоимости водорода в 2,50 долл. за 1000 фут<sup>3</sup> учтены капитальные затраты на новую водородную установку, а также затраты на эксплуатацию и на сырьё для нее.

### БУДУЩЕЕ ПРОЦЕССА

По мере ужесточения экологических требований интерес к установкам ГОО продолжает расти, в особенности в развивающихся странах, где быстро увеличивается потребность в энергии, а производство смещается от котельных топлив к моторным.

Непрерывное совершенствование катализаторов и технологии дают возможность адаптировать процессы ГОО к изменяющимся потребностям производителей. В усло-

Таблица 8.1.7. Затраты на энергоносители и на эксплуатацию установок ГОО с пропускной способностью 70 000 барр./сут, подготавливающую сырьё для установки *RFCC*\*

Пункт	Стоимость единицы**	Норма***	Долларов за рабочие сутки	Долларов на баррель свежего сырья
Энергоносители:				
топливо	20,00 долл. за баррель условного котельного топлива (6 млн БТЕ)	272 барр. условного котельного топлива в сутки	5440	0,078
электроэнергия	0,05 долл./( $\text{kBt} \cdot \text{ч}$ )	27 000 кВт	32 400	0,463
пар под давлением 400 фунт/дюйм <sup>2</sup>	2,00 долл. за 1000 фунтов	-22 000 фунт/ч	-1056	-0,015
пар под давлением 150 фунт/дюйм <sup>2</sup>	3,25 долл. за 1000 фунтов	116 000 фунт/ч	9048	0,129
Охлаждающая вода	0,05 долл. за 1000 галлонов	8200 галлон/мин	590	0,008
Технологическая вода	5,40 долл. за 1000 галлонов	66 галлон/мин	513	0,007
Питательная вода котлов	6,30 долл. за 1000 галлонов	85 галлон/мин	771	0,011
Конденсат	5,40 долл. за 1000 галлонов	-176 галлон/мин	-1369	-0,020
Всего энергоносителей			46 337	0,661
Водород	0,85 долл. за 1000 фут <sup>3</sup> в н. у.	71,7 млн фут <sup>3</sup> /сут в н. у.	60 945	0,871
Катализатор	8,80 млн долл. в год		26 206	0,374
Затраты на оплату труда рабочих	0,20 млн долл. в год за одну рабочую смену	Две рабочие смены	1191	0,017
Затраты на оплату труда инженерно-технических работников		50% от затрат на оплату труда рабочих	596	0,009
Затраты на обслуживание	6,09 млн долл. в год	2% от суммы капитальных затрат в пределах и вне пределов границ установки	18 135	0,259
Налоги и страхование	3,13 млн долл. в год	1% от суммы капитальных затрат в пределах и вне пределов границ установки и на катализатор	9330	0,133
Суммарная себестоимость переработки			162 740	2,324

\* Сырьё установок гидроочистки — атмосферные остатки тяжелой аравийской нефти с температурой кипения выше 650 °F (343 °C).

\*\* Данные основаны на производственном опыте *CLG*.

\*\*\* Положительные числа соответствуют потреблению, отрицательные — производству.

Таблица 8.1.8. Затраты на энергоносители и суммарные затраты на эксплуатацию установок гидроочистки с пропускной способностью 70 000 барр./сут, подготавливающую сырьё для установки *RFCC*\*

Пункт	Стоимость единицы**	Норма***	Долларов за рабочие сутки	Долларов на баррель свежего сырья
<b>Энергоносители:</b>				
топливо	20,00 долл. за баррель условного котельного топлива (6 млн БТЕ)	272 барр./сут условного котельного топлива	5440	0,078
электроэнергия	0,05 долл./ (кВт·ч)	27 000 кВт	32 400	0,463
пар под давлением 400 фунт/дюйм <sup>2</sup>	2,00 долл. за 1000 фунтов	-22 000 фунт/ч	-1056	-0,015
пар под давлением 150 фунт/дюйм <sup>2</sup>	3,25 долл. за 1000 фунтов	116 000 фунт/ч	9048	0,129
Охлаждающая вода	0,05 долл. за 1000 галлонов	8200 галлон/мин	590	0,008
Технологическая вода	5,40 долл. за 1000 галлонов	66 галлон/мин	513	0,007
Питательная вода котлов	6,30 долл. за 1000 галлонов	85 галлон/мин	771	0,011
Конденсат	5,40 долл. за 1000 галлонов	-176 галлон/мин	-1369	-0,020
Всего энергоносителей			46 337	0,661
Водород	2,50 долл. за 1000 фут <sup>3</sup> в н. у.	71,7 млн фут <sup>3</sup> /сут в н. у.	179 250	2,561
Катализатор	8,80 млн долл. в год		26 206	0,374
Затраты на оплату труда рабочих	0,20 млн долл. в год за одну рабочую смену	Две рабочие смены	1191	0,017
Затраты на оплату труда инженерно-технических работников		(50% от затрат на оплату труда рабочих)	596	0,009
Затраты на обслуживание	6,09 млн долл. в год	2% от суммы капитальных затрат в пределах и вне пределов границ установки	18 135	0,259
Налоги и страхование	3,13 млн долл. в год	1% от суммы капитальных затрат в пределах и вне пределов границ установки и на катализатор	9330	0,133
Амортизационные отчисления	76,12 млн долл. в год	25% от суммы капитальных затрат в пределах и вне пределов границ установки	226 691	3,238
Суммарные затраты на эксплуатацию			507 736	7,252

\* Сырьё установок гидроочистки — атмосферные остатки тяжелой аравийской нефти с температурой кипения выше 650 °F (343 °C).

\*\* Данные основаны на производственном опыте *CLG*.

\*\*\* Положительные числа соответствуют потреблению, отрицательные — производству.

виях продолжающегося роста содержания примесей в сырье от процессов гидроочистки потребуются всё больше снижать их содержание в продуктах. Как ожидается, главную роль в решении этой задачи сыграют новые технологии, такие как оперативная замена катализатора.

## ЛИТЕРАТУРА

1. H. A. Frumkin and G. D. Gould, "Isomax Takes Sulfur Out of Fuel Oil," AIChE Meeting, New Orleans, March 16–20, 1969.
2. A. G. Bridge, E. M. Reed, P. W. Tamm, and D. R. Cash, "Chevron Isomax Processes Desulfurize Arabian Heavy Residua," 74th National AIChE Meeting, New Orleans, March 11–15, 1973.
3. A. G. Bridge, G. D. Gould, and J. F. Berkman, "Residua Processes Proven," *Oil and Gas Journal*, 85, January 19, 1981.
4. K. Saito, S. Shinuzym, F. Fukui, and H. Hashimoto, "Experience in Operating High Conversion Residual HDS Process," AIChE Meeting, San Francisco, November 1984.
5. J. B. Rush and P. V. Steed, "Refinery Experience With Hydroprocessing Resid for FCC Feed," 49th Midyear Refinery Meeting, API, New Orleans, May 16, 1984.
6. B. E. Reynolds, D. V. Law, and J. R. Wilson, "Chevron's Pascagoula Residuum Hydrotreater Demonstrates Versatility," NPRA Annual Meeting, San Antonio, March 24–26, 1985.
7. J. G. Speight, *The Chemistry and Technology of Petroleum*, 2d ed., Marcel Dekker, New York, 1991.
8. H. Kanazawa and B. E. Reynolds, "NPRC's Success With Chevron VRDS," NPRA Annual Meeting, San Antonio, March 25–27, 1984.
9. N. E. Kaparakos, J. S. Lasher, S. Sato, and N. Seno, "Nippon Mining Company Upgrades Vacuum Tower Bottoms in Gulf Resid HDS Unit," Japan Petroleum Institute Petroleum Refining Conf., Tokyo, October 1984.
10. C. Hung, H. C. Olbrich, R. L. Howell, and J. V. Heyse, "Chevron's New HDM Catalyst System for a Deasphalted Oil Hydrocracker," AIChE 1986 Spring National Meeting, April 10, 1986, paper no. 12b.
11. B. E. Reynolds, D. R. Johnson, J. S. Lasher, and C. Hung, "Heavy Oil Upgrading for the Future: The New Chevron Hydrotreating Process Increases Flexibility," NPRA Annual Meeting, San Francisco, March 19–21, 1989.
12. B. E. Reynolds and M. A. Silverman, "VRDS/RFCC Provides Efficient Conversion of Vacuum Bottoms Into Gasoline," Japan Petroleum Institute Petroleum Refining Conf., Tokyo, October 18–19, 1990.
13. B. E. Reynolds and D. N. Brossard, "RDS/VRDS Hydrotreating Broadens Application of RFCC," *ATI Quarterly*, Winter 1995/1996.
14. B. E. Reynolds, J. L. Rogers, and R.A. Broussard, "Evolution of Resid Conversion Options," NPRA Annual Meeting, San Antonio, March 16–18, 1997.
15. B. E. Reynolds, D. R. Cash, and M. J. Armstrong, "VRDS for Conversion to Middle Distillate," NPRA Annual Meeting, San Francisco, March 15–17, 1998.

## Глава 8.2

# ПРОЦЕССЫ ИЗБИРАТЕЛЬНОГО ГИДРИРОВАНИЯ

Бет Маккаллох, Чарлз Любке и Джилл Мейстер  
*UOP LLC*  
*Des Plaines, Illinois*

Присутствие диенов и ацетиленов в легких олефиновых продуктах часто нежелательно; эти активные примеси необходимо удалить, не изменяя структуру олефинов и их концентрацию. Диены и ацетилены обычно удаляют избирательным гидрированием соответствующих моноолефинов. Легкие олефиновые продукты получают пиролизом, де-гидрированием парафинов  $C_3/C_4$  или процессом FCC. Существует целый ряд процессов избирательного удаления из олефиновых продуктов таких активных компонентов, как ацетилены [1–5].

### ВВЕДЕНИЕ

Избирательное гидрирование диеновых и ацетиленовых соединений в присутствии моноолефинов осуществляется в сравнительно мягких условиях. Принципы избирательного гидрирования разработала компания *Chemische Werke Hüls* в 1963 г. Первая промышленная установка избирательного гидрирования *Hüls* вступила в строй в 1980 г. Установка перерабатывала 160 000 т/г сырья  $C_4$ , получаемого с установки пиролиза. Процесс способен перерабатывать любое олефиновое сырьё  $C_3-C_5$ , в том числе серосодержащее, полученное с установок FCC. Избирательность реакции гидрирования зависит от катализатора и рабочих условий. Гидрирование осуществляется в умеренных условиях при небольшом стехиометрическом избытке водорода. UOP лицензирует установки *Hüls* для избирательного гидрирования бутадиена в бутены, пропADIЕН и метилацетилена в пропены и пентадиена в пентены. UOP также предлагает процесс KLP для избирательного удаления ацетиленов из сырых бутадиенов.

### ПРОЦЕСС KLP

Бутадиен-1,3 — важный промежуточный нефтехимический продукт, получаемый из фракции  $C_4$  установки пиролиза бензиновых фракций. Он содержит до 60% бутадиена, а также небольшие количества ацетиленов  $C_4$ , которые необходимо отделить от основного бутадиенового продукта. Ацетиленовые соединения, такие как винилацетилен и этилацетилен, до экстракции бутадиена можно избирательно удалить посредством процесса KLP [6, 7]. Процесс KLP преобразует практически 100% альфа-ацетиленов в моноолефины и бутадиен. Процесс высокоизбирателен и происходит без потерь выхода бутадиена (возможен даже небольшой прирост). После удаления ацетиленов экстракцию бутадиена можно осуществлять в одноступенчатой установке. Процесс KLP легко интегрируется в действующие экстракционные установки и может повысить их пропускную способность, а также устранить определенные проблемы. Технологическая схема процесса KLP, совмещенного с установкой экстракции бутадиена, показана на рис. 8.2.1. Экстрагированный бутадиен имеет высокую чистоту и содержит обычно менее 10 г/т ацетилена. Рафинат экстракционной установки содержит небольшие количества бутадиена, которые можно уловить на установке избирательного гидрирования.

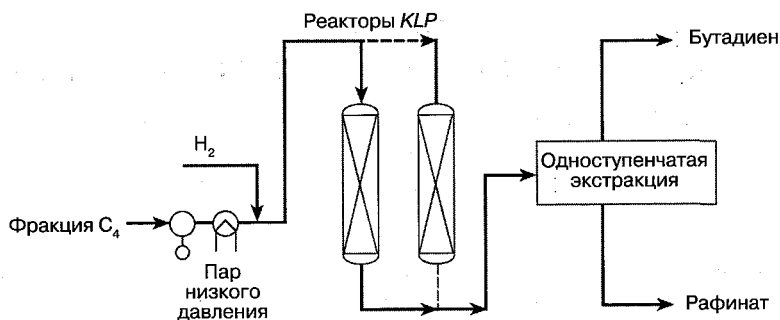


Рис. 8.2.1. Процесс KLP

## УСТАНОВКА ИЗБИРАТЕЛЬНОГО ГИДРИРОВАНИЯ

Удаление бутадиена из продукта, обогащенного олефином  $C_4$ , легко осуществляется на установке избирательного гидрирования с катализатором на основе благородных или неблагородных металлов. Процесс оптимизирован для минимизации потерь бутена-1 путем гидрирования или изомеризации и достижения остаточных уровней бутадиена менее 10 г/т.

*Hüls* успешно разработала два режима работы установки на катализаторах из благородных или неблагородных металлов. Выбор между ними всецело зависит от целей переработки. В первом режиме избирательно гидрируют диены и ацетилены, а концентрацию изомера *n*-бутена смещают к равновесной. Низкие температуры, при которых работает установка избирательного гидрирования, термодинамически благоприятствуют образованию бутенов-2. Такой режим работы предпочтителен при подготовке сырья для установки HF-алкилирования. При изомеризации бутена на катализаторе установки избирательного гидрирования соотношение бутен-2/бутен-1 возрастает до 2–8. Повышение содержания бутена-2 увеличивает октановое число алкилата установки HF-алкилирования на величину до двух единиц. Во втором режиме работы изомеризацию подавляют, продолжая стимулировать процесс гидрирования. Этот режим предпочтителен при производстве бутена-1 высокой чистоты, применяемого в качестве сомомера. Кроме того, уменьшение содержания диенов в сырье для установок фтористоводородного и сернокислотного алкилирования снижает расход кислоты и повышает выход алкилата.

На рис. 8.2.2 показана технологическая схема установки избирательного гидрирования. Сырьё смешивается с водородом приблизительно в стехиометрическом соотношении к диенам и ацетиленам. Гидрирование происходит в реакторе с неподвижным слоем. При высокой концентрации диенов в сырье часть потока реактора возвращают обратно. Водород выходит из реактора в очень низких концентрациях и не требует улавливания, если последующий процесс нечувствителен к неконденсируемым газам. Установка избирательного гидрирования *Hüls* удобна в эксплуатации. Расход энергоносителей минимален, особенно если сырьё и водород поступают под достаточным давлением.

Режимы работы иллюстрирует табл. 8.2.1. Сырьё, скорость подачи водорода и объемная скорость в обоих случаях одни и те же. В первом режиме достигается хорошая глубина гидрирования при высоком уровне изомеризации бутена-1 в бутен-2. Во втором режиме установка оптимизирована для производства бутена-1. В обоих случаях обеспечивается практически полное удаление диенов и ацетиленов без потери *n*-бутенов.



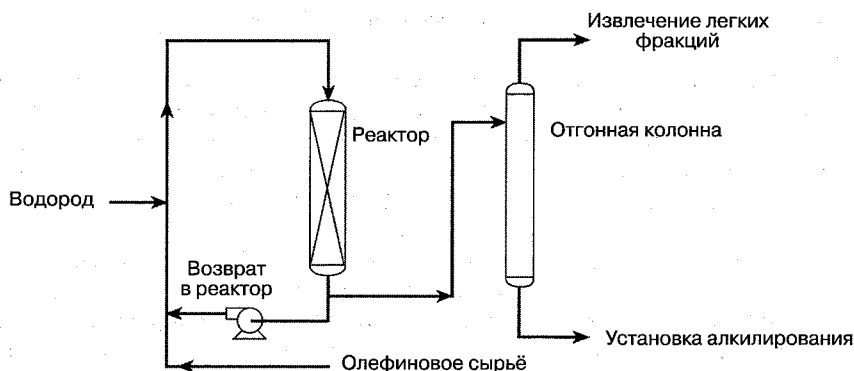


Рис. 8.2.2. Технологическая схема процесса избирательного гидрирования Hüls

Таблица 8.2.1. Типичные режимы работы установки избирательного гидрирования

Компонент	Сырьё	Режим 1	Режим 2
Бутен-1, %масс.	14,6	4,2	14,7
Бутен-2, %масс.	23,4	33,9	23,4
Бутадиен-1,3, г/т	4460	20	< 1
Бутин, г/т	68	6	< 1

На НПЗ легкие олефины производятся установками FCC. Установка избирательного гидрирования легко удаляет ацетилены и диены из компонентов  $C_3-C_5$ . Например, пропилен для производства полимера должен по техническим условиям содержать меньше 5 г/т диенов и ацетиленов.

Продукты  $C_4$  и  $C_5$ , производимые установкой FCC, обычно содержат мало серы. Для переработки сырья с высоким содержанием серы разработан прочный и серостойкий катализатор на основе неблагородных металлов. Если сырьё отвечает проектным техническим условиям, ожидаемый срок службы катализатора составляет не меньше 4 лет.

Олефины  $C_5$  могут использоваться как сырьё для алкилирования или для производства третичного амилметилового эфира (ТАМЭ). Олефиновое сырьё для установки *Ethermax*, производящей ТАМЭ, обычно требует снижения содержания диенов. Кроме того, на установке избирательного гидрирования возможна изомеризация 3-метилбутена-1 до 2-метилбутена-1 и 2-метилбутена-2, которые реагируют с образованием ТАМЭ. Это может повысить выход ТАМЭ на величину до 8%.

## ПРОЦЕСС ИЗБИРАТЕЛЬНОГО ГИДРИРОВАНИЯ БУТАДИЕНА КОМПАНИИ HÜLS

Установку избирательного гидрирования Hüls можно также приспособить для удаления бутадиена из сырья с высоким его содержанием. Например, на установке избирательного гидрирования бутадиена можно перерабатывать сырой продукт  $C_4$  с установки пиролиза, содержащий до 60% бутадиена. Конструкция с несколькими реакторами и рециркуляцией снижает концентрацию бутадиена, одновременно ограничивая экзотермичность реакции. Процесс протекает при невысоких температурах и умеренных давлениях. Продукт процесса содержит обычно до 10 г/т бутадиена. Катализатор обладает чрезвычайно

высокой избирательностью к моноолефинам (99% и выше) и рассчитан на высокий выход бутена-1.

Процесс избирательного гидрирования бутадиена можно использовать для производства бутена-1 высокой чистоты. Для удаления изобутена продукт процесса можно подавать на установку МТБЭ *Ethermax* или установку непрямого алкилирования *UOP (InAlk)*. Затем рафинат установок МТБЭ или *InAlk* для получения бутена-1 высокой чистоты направляется на установку *Hüls Butene-1*. В типичной схеме *n*-бутан и бутен-2 улавливаются в первой колонне, а бутен-1 высокой чистоты отбирается как нижний продукт второй колонны. Фракционирование различных компонентов  $C_4$  — сложный процесс, требующий большого числа ступеней. Применение дистилляционных тарелок *MD<sup>TM</sup>* конструкции *UOP* может существенно снизить затраты на фракционирование. Технологическая схема производства бутена-1 из продукта установки пиролиза показана на рис. 8.2.3.

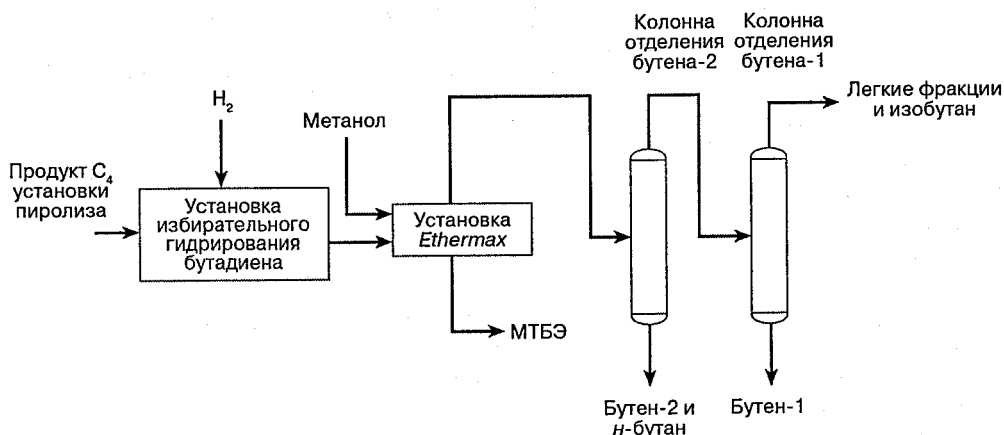


Рис. 8.2.3. Производство бутена-1 из фракции  $C_4$

## ОПЫТ ПРОМЫШЛЕННОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ

К настоящему времени лицензировано всего девять установок *KLP* (семь из которых находятся в эксплуатации), 36 установок избирательного гидрирования (из них 23 работают и еще три находятся на стадии проектирования или сооружения) и семь — избирательного гидрирования бутадиена (пять работающих и одна на стадии проектирования или сооружения). Большинство этих установок рассчитано на снижение содержания диенов до 5 г/т и меньше.

## КАПИТАЛЬНЫЕ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ЗАТРАТЫ

Капитальные затраты на установку избирательного гидрирования, перерабатывающую 6373 барр./сут (200 000 т/г) олефинов *FCC* с 1%-ным содержанием диенов, составляют 3,3 млн долл. ( $\pm 50\%$ ). В расчет входят затраты в пределах границ установки, сооружаемой во II кв. 2002 г. на североамериканском побережье Мексиканского залива.

В табл. 8.2.2 приведены итоговые данные по расходу энергоносителей для установки избирательного гидрирования, перерабатывающей 6373 барр./сут (200 000 т/г) сырья.

Таблица 8.2.2. Расход энергоносителей

Показатель	Значение в СИ	Значение в традиц. ед.
Электроэнергия	46 кВт	46 кВт
Пар промежуточного давления (насыщенный, под давлением 150 фунт/дюйм <sup>2</sup> (10,5 кг/см <sup>2</sup> ))	798 кг/ч	1760 фунт/ч
Конденсат	(798 кг/ч)	(1760 фунт/ч)
Охлаждающая вода	51 м <sup>3</sup> /ч	223 галлон/мин

Примечание: значения, заключенные в скобки, означают чистое производство.

## ЛИТЕРАТУРА

1. J. P. Boitiaux, C. J. Cameron, J. Cosyns, F. Eschard, and P. Sarrazin, "Selective Hydrogenation Catalysts and Processes," *Erdoel Kohle, Erdgas, Petrochem.* **47**(4): 141–145 (1994).
2. Gary Gildert and Richard Barchas, "Selective Diolefin Hydrogenation," CDTECH, Pasadena, Tex., *Ber.-Dtsch. Wiss. Ges. Erdoel, Erdgas Kohle Tagungsber*, 9305: 59–66 (1993).
3. H-M Allmann, Ch. Herlon, and P. Polanek, "Selective Hydrogenations and Purifications in the Steamcracker Downstream Treatment." BASF AG, Ludwigshafen, Germany. *Ber.-Dtsch. Wiss. Ges. Erdoel, Erdgas Kohle, Tagungsber* 9305: 1–29 (1993).
4. F. Nierlich and F. Obenaus, "Method for Selective Hydrogenation of Polyunsaturated Hydrocarbons in Olefin Mixtures." Huels A.-G., Marl, Fed. Rep. Ger. *Erdoel Kohle, Erdgas, Petrochem.* **39**(2): 73–78 (1986).
5. B. V. Vora and C. P. Luebke, "Process Hydrogenates Unwanted Diolefins and Acetylenes," *Oil and Gas Journal*, Dec. 5, 1988, p. 5.
6. H. Abrevaya, B. V. Vora, and R. A. Lentz, "Improved Butadiene Technology for Naphtha Cracking," UOP, Des Plaines, Ill., USA. *Proceedings of Ethylene Producers Conference* 5: 631–636 (1996).
7. H. Abrevaya, B. V. Vora, E. H. Page, and M. J. Banach, "Selective Hydrogenation of C<sub>4</sub> Acetylenes by the KLP Process." UOP, Des Plaines, Ill., USA. (*Proceedings of the DGMK Conference: C<sub>4</sub> Chemistry—Manufacture and Use of C<sub>4</sub> Hydrocarbons*, DGMK Tagungsber. 9705: 99–106 (1997).

## Глава 8.3

# ПРОЦЕСС *UNIONFINING* КОМПАНИИ *UOP*

Питер Кокайефф  
*UOP LLC*  
*Des Plaines, Illinois*

### ВВЕДЕНИЕ

Гидроочистка — одна из наиболее зрелых технологий в нефтеперерабатывающей промышленности, по длительности своей истории соперничающая с термическими процессами. В 1952 г. *UOP* и *Union Oil Co. of California* начали лицензировать процесс гидроочистки под названием *Unifining*. Партнерские отношения и ход развития технологии с годами претерпели ряд изменений. Приобретение в 1995 г. *Unocal Process Technology and Licensing* компанией *UOP* привело к слиянию двух компаний, занимающихся процессами гидроочистки, и соединению их опыта и знаний в процессе, получившем название *UOP Unionfining*.

Процесс гидроочистки устраняет из нефтяных дистиллятов нежелательные компоненты путем их избирательного каталитического реагирования с водородом при повышенной температуре. В число таких компонентов входят сера, азот, олефины и ароматические углеводороды. Легкое сырьё, такое как бензиновые фракции, перерабатывают обычно для последующего превращения на установках каталитического риформинга, а более тяжелые дистилляты (от авиационного топлива до ТГ) — для повышения их качества либо применения в качестве сырья в других процессах. Многие из требований к качеству продуктов обусловлены природоохранными нормами, которые год от года становятся всё строже. Движение в сторону экологически безопасных продуктов влечет за собой увеличение числа установок гидроочистки на НПЗ по всему миру.

### ХИМИЯ ПРОЦЕССА

Химические реакции, лежащие в основе процесса гидроочистки, можно сгруппировать в несколько категорий: гидрообессеривание, гидродеазотирование, насыщение олефинов и насыщение ароматических углеводородов. В каждой из этих реакций участвует водород, улучшающий качество нефтяной фракции.

#### Обессеривание (десульфуризация)

Вне всяких сомнений, десульфуризация — это наиболее распространенная реакция гидроочистки. Сера содержится в сырье в виде органических соединений с различной сложностью удаления. Глубина удаления серы из углеводородов колеблется от почти полной для легких прямогонных бензиновых фракций до 50–70% для тяжелого остаточного сырья. На рис. 8.3.1 перечислено несколько серосодержащих соединений в порядке возрастания трудности удаления серы.

Реакция десульфуризации тиофенола, возглавляющего список на рис. 8.3.1, протекает очень быстро; схема реакции показана на рис. 8.3.2. Серу полициклических тиофенов удалить труднее, так как необходимо разорвать связь атома серы с двумя циклическими структурами, присоединенными к нему с двух сторон. На рис. 8.3.3 показана схема реакции десульфуризации дибензотиофена.

В каждом случае реакция десульфуризации приводит к образованию сероводорода ( $\text{H}_2\text{S}$ ) в реакторе. Для завершения реакции сероводород необходимо удалить при последующем фракционировании.

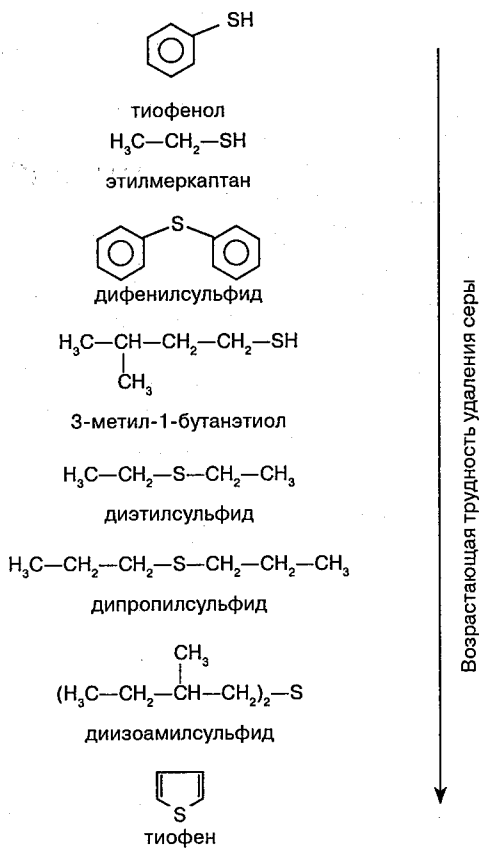


Рис. 8.3.1. Относительная трудность десульфуризации серосодержащих соединений

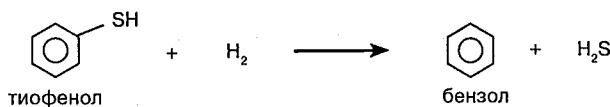


Рис. 8.3.2. Десульфуризация тиофенола

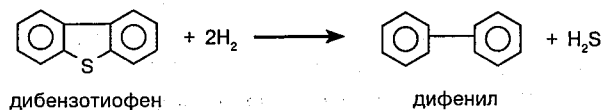


Рис. 8.3.3. Десульфуризация дибензотиофена

## Деазотирование

Все соединения азота, которые содержатся в сырой нефти и могут присутствовать в сырье установки гидроочистки, можно свести к двум категориям: *основному* азоту, который обычно связан с шестичленным кольцом, и *нейтральному*, связанному с пятичленным кольцом. Примеры этих двух типов соединений азота показаны на рис. 8.3.4. Ввиду сложности азотсодержащих соединений деазотирование протекает труднее, чем десульфуризация.

Первым этапом реакции деазотирования является насыщение ароматического кольца. Это равновесная реакция, схематически представленная на рис. 8.3.5, определяет скорость протекания суммарной реакции деазотирования. Из-за необходимости насыщения и последующего деазотирования водород расходуется в больших количествах, чем при обессеривании. Большой расход водорода означает высвобождение большего количества теплоты.

В результате реакции образуется аммиак ( $\text{NH}_3$ ). Для завершения переработки его необходимо удалить при последующем фракционировании.

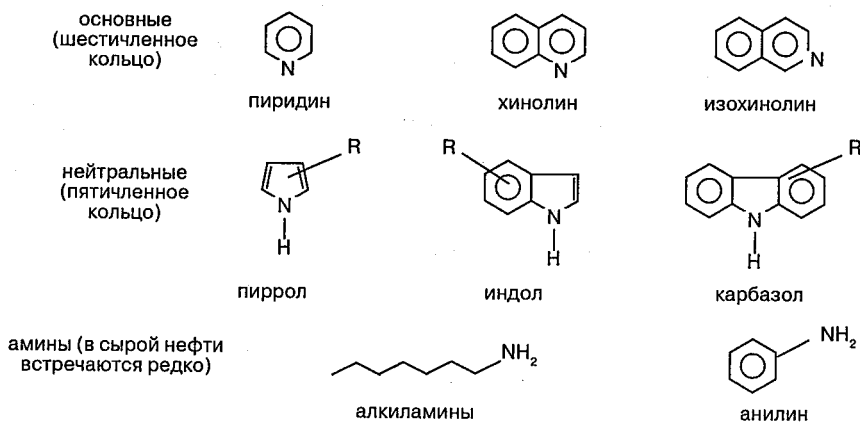


Рис. 8.3.4. Типы соединений азота

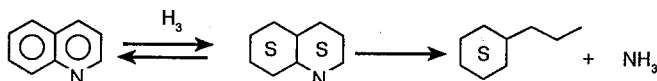


Рис. 8.3.5. Деазотирование хинолина

## Насыщение олефинов

Хотя десульфуризация является наиболее распространенной из реакций, насыщение олефинов также протекает достаточно быстро. Как видно из рис. 8.3.6, олефин насыщается водородом, а продуктом является соответствующее насыщенное соединение. Реакция протекает быстро и весьма экзотермична. Если сырьё содержит большое количество олефинов, в конструкции установки должно быть учтено высвобождение значительных количеств теплоты. Легкость, с какой протекает реакция, позволяет проводить ее при более низких температурах, чем другие реакции гидроочистки, рассматриваемые в данном разделе.

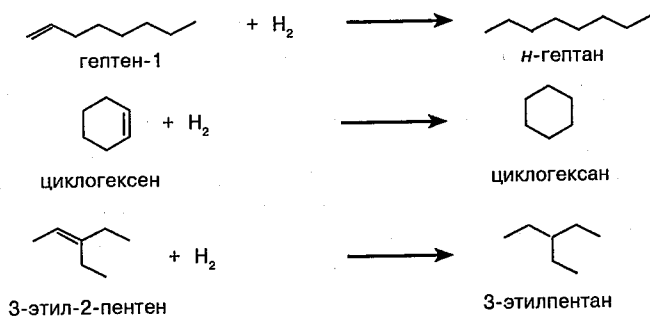


Рис. 8.3.6. Типичные реакции насыщения олефинов

### Насыщение ароматических углеводородов

Насыщение ароматических углеводородов происходит в соответствии с теми же принципами, что и насыщение олефинов — в том смысле, что водород насыщает двойные связи ароматического или бензольного кольца с шестью атомами углерода, содержащего три двойные связи (рис. 8.3.7). Поскольку такая кольцевая структура играет заметную роль в органической химии, бензольное кольцо обозначают шестиугольником, содержащим круг.

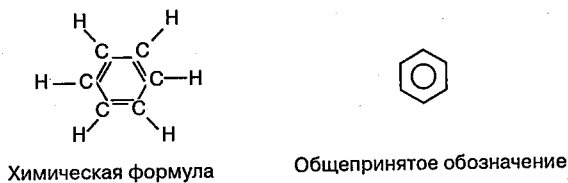


Рис. 8.3.7. Бензольное кольцо

На рис. 8.3.8 схематически изображены три типичные реакции насыщения ароматических колец. Символом S обозначено шестичленное кольцо, все двойные связи которого насыщены. Так как реакции насыщения ароматики крайне экзотермичны, важно удерживать температуру в реакторе на надлежащем уровне. По мере деактивации катализатора температуру повышают, чтобы поддерживать постоянную глубину превращения до окончания цикла. Цикл заканчивается, когда равновесие реакции больше не способствует насыщению ароматического кольца.

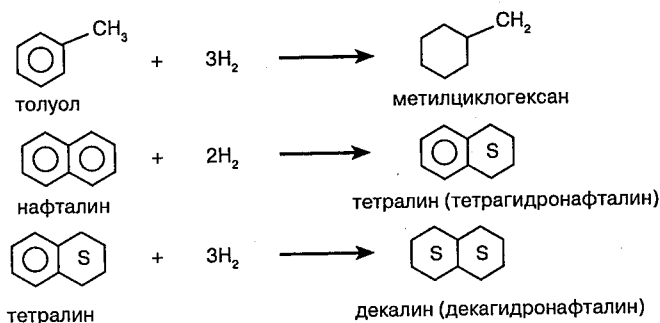


Рис. 8.3.8. Типичные реакции насыщения ароматических углеводородов

## Удаление металлов

Помимо всего прочего, установка *Unionfining* может осуществлять удаление примесей металлов из сырья. Удалению подлежат содержащиеся в сырых нефтях никель и ванадий, а также кремний и свинец, попадающие в сырьё уже на НПЗ. Эти металлы являются ядами для катализаторов технологических установок и при попадании в топливные продукты могут порождать экологические проблемы. В прошлом установки гидроочистки эксплуатировали до тех пор, пока катализатор не терял способность улавливать металлы. В реакторы современных установок загружают катализаторы, специально рассчитанные на улавливание больших количеств металлов, если содержание их в сырье ожидается высоким.

## КАТАЛИЗАТОР

Основная функция катализаторов — ускорять реакции гидроочистки. Пригодность катализатора зависит от множества факторов, касающихся качества сырья и целей переработки. В процессах *Unionfining* применяются катализаторы, состоящие из подложки с большой удельной площадью поверхности, на которой диспергированы активные металлы.

При допустимом содержании серы в продукте до 200 г/т для обессеривания предпочтительны кобальт-молибденовые катализаторы, так как они активнее никель-молибденовых. При значительно более жестких нормах на выбросы, которые вступят в силу в течение нескольких лет, никель-молибденовые катализаторы могут оказаться лучше (см. ниже подраздел «Получение дистиллятов со сверхнизким содержанием серы»). Типичный состав кобальт-молибденовых и никель-молибденовых катализаторов приведен в табл. 8.3.1.

Таблица 8.3.1 Типичный состав катализаторов *Unionfining*

Компонент	Содержание, %масс.
CoO или NiO	1–6
MoO <sub>3</sub>	6–25
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Остальная часть

Для деазотирования необходим катализатор с водородной функцией, позволяющей работать при нормальных температурах. В этих случаях более предпочтительны *никель-молибденовые* катализаторы. Они хорошо удаляют серу, но расход водорода при этом будет выше, так как, кроме серы, необходимо удалять еще и азот.

Оба указанных катализатора обладают высокой активностью в реакциях насыщения олефинов. Как говорилось выше, эти реакции протекают быстро и при температурах значительно ниже тех, которые необходимы для обессеривания и деазотирования.

Выбор катализатора для насыщения ароматических углеводородов зависит от целей переработки. Во многих случаях требуемый уровень насыщения обеспечивают никель-молибденовые катализаторы. В случаях, когда содержание ароматических углеводородов в сырье высоко, а по техническим условиям на продукт оно должно быть низким, UOP предлагает пропускать сырьё (после его реакции на никель-молибденовом катализаторе) через катализатор с содержанием благородных металлов (платины или палладия).

Катализаторы, специально предназначенные для улавливания металлов, не влияют на поведение обычных катализаторов гидроочистки. Они, как правило, имеют другую



форму частиц или поровую структуру и часто проявляют несколько сниженную активность в реакциях десульфуризации и деазотирования.

## ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ПРОЦЕССА

Фактическая технологическая схема процесса *Unionfining* зависит от цели применения. В общем виде схема показана на рис. 8.3.9. Сырьё подогревают в теплообменнике потоком из реактора, смешивают с циркулирующим водородом, а затем в печи доводят его температуру до температуры реакции. Комбинированное сырьё проходит через реактор с катализатором, ускоряющим реакцию. Поток из реактора охлаждается сначала в теплообменнике, отдавая свое тепло сырью, а затем проходит через ряд холодильников, после чего поступает в газожидкостный сепаратор. Газовая фракция компримируется, смешивается со свежим водородом и возвращается на вход реактора для смешения со свежим сырьем. Жидкость из сепаратора подается в отпарную колонну, где от нее отделяются легкие фракции,  $H_2S$  и  $NH_3$ .

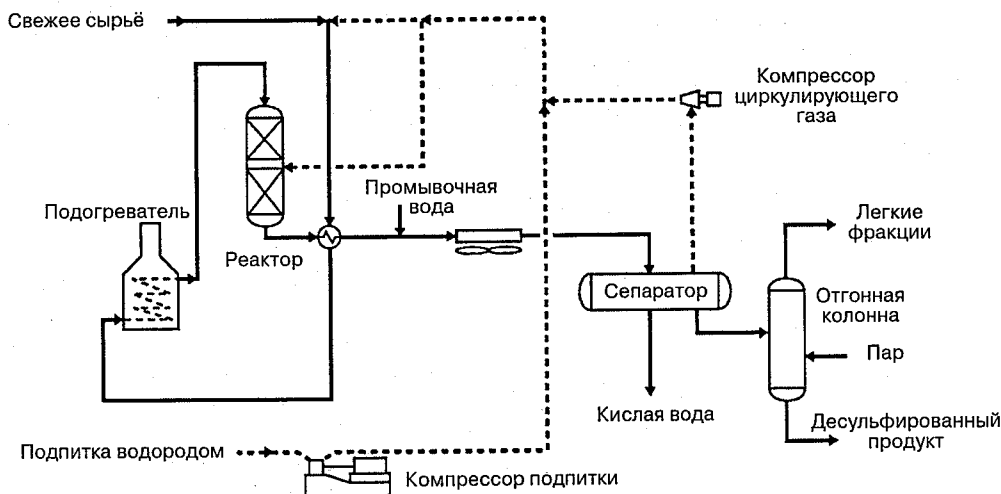


Рис. 8.3.9. Типичная технологическая схема процесса *Unionfining*

## ПРИМЕНЕНИЕ ПРОЦЕССА

Лучший способ классификации применений процесса гидроочистки построен по типу сырья. В этом разделе рассматривается несколько применений процесса *Unionfining*.

### Переработка бензиновых фракций

Главная задача при гидроочистке бензиновых фракций (ГБФ) — подготовка сырья для установок риформинга. Такое сырьё должно содержать мало серы, азота и металлов. Процесс *Unionfining* снижает содержание серы и азота до величин менее 0,5 %масс., а металлов — до неопределяемых уровней. Если сырьё содержит олефины, процесс *Unionfining* стабилизирует бензиновые фракции, полностью насыщая их.

Сравнение типичных рабочих условий различных операций гидроочистки показывает, что бензиновые фракции легче всего поддаются данной процедуре. Перечень этих рабочих условий приведен в табл. 8.3.2.

Таблица 8.3.2. Типичные рабочие условия гидроочистки различного сырья

Рабочие условия	Бензиновые фракции	Средние дистилляты	ЛГ*	ТГ
Объемная скорость, ч <sup>-1</sup>	1,0–5,0	1,0–4,0	0,7–1,5	0,75–2,0
Отношение H <sub>2</sub> /НС, фут <sup>3</sup> /барр. (м <sup>3</sup> /мм <sup>3</sup> ) в н. у.	300 (50)	800 (135)	1500 (255)	2000 (337)
Парциальное давление H <sub>2</sub> , psia (кг/см <sup>2</sup> )	200 (14)	400 (38)	700 (49)	800 (55)
Температура в начале цикла, °F (°C)	555 (290)	625 (330)	670 (355)	670 (355)

\* Условия для обессеривания до сверхнизкого содержания серы (менее 10 г/т).

### Переработка дистиллятов

Дистилляты обычно перерабатывают на установке *Unionfining* для улучшения качества керосина, авиационного и дизельного топлив. Хотя обычной целью остается десульфуризация, условия процесса и катализатор можно подобрать так, чтобы достичь желаемого улучшения и других свойств, таких как цетановое число (для авиационных топлив — высота некоптящего пламени), стабильность, цвет, запах или содержание ароматических углеводородов.

### Получение дистиллятов со сверхнизким содержанием серы

Для соблюдения современных жестких нормативов по содержанию серы в дизельных топливах (до 15 и 10 г/т) необходимы новые, более активные катализаторы и более жесткие рабочие условия.

Чтобы достичь таких низких уровней содержания серы, катализатор должен быть способен обессеривать наиболее трудно поддающиеся гидроочистке соединения серы — стерически затрудненные дибензотиофены. Эти соединения содержат алкильные группы в четвертой и шестой позициях, что существенно ограничивает доступ к атому серы. Трудность десульфуризации соединений такого типа иллюстрирует рис. 8.3.10.

Поскольку трудноперерабатываемые соединения серы относятся к производным тиофена, рассмотрим сравнительные скорости реакций десульфуризации, условно приняв ее равной 100 для тиофена. При добавлении ароматического кольца молекула тиофена усложняется и увеличивается в размерах; для бензотиофена скорость десульфуризации снижается до 60. При добавлении еще одного ароматического кольца с получением дибензотиофена скорость десульфуризации снижается на порядок, становясь равной 5. Дальнейшее добавление замещающих групп в позициях, удаленных от атома серы (2,8-диметилдибензотиофен), не влияет на скорость реакции десульфуризации. Но добавление их в позициях, близких к атому серы (4,6-диметилдибензотиофен), существенно снижает скорость реакции до величин порядка 0,5. Трудность десульфуризации 4,6-диметилдибензотиофена (и соединений аналогичной структуры с алкилзамещающими группами в позициях, близких к атому серы) обусловлена тем, что замещающие группы представляют собой стерическое препятствие, мешающее атому серы получить доступ к активному центру катализатора. Именно эти соединения труднее всего поддаются обессериванию при производстве продуктов со сверхнизким содержанием серы.

Кроме трудности десульфуризации стерически затрудненных дибензотиофенов, необходимо учитывать влияние на эту реакцию различных ядов. В их число входят соеди-


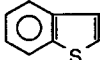
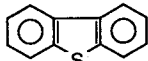
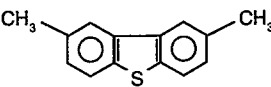
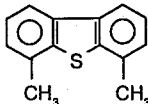
	100
тиофен	
	60
бензотиофен	
	5
дибензотиофен	
	5
2,8-диметилдибензотиофен	
	0,5
4,6-диметилдибензотиофен	

Рис. 8.3.10. Сравнительные скорости реакций десульфуризации

нения азота и кислорода. Их влияние (хотя в прошлом им можно было пренебрегать) в настоящее время необходимо принимать во внимание в конструкциях установок для получения продуктов со сверхнизким содержанием серы.

Для десульфуризации таких молекул современная теория, исходя из механистических и кинетических исследований, предлагает подвергнуть насыщению вначале одно из ароматических колец. Для глубокого обессеривания дистиллятов до сверхнизкого содержания серы предпочтительнее никель-молибденовые катализаторы, так как они проявляют большую активность при насыщении, чем кобальт-молибденовые. Необходимость достижения такой глубины обессеривания потребует применения значительно более жестких условий процесса, чем в прошлом (см. табл. 8.3.2).

### Переработка вакуумных газойлей

Процесс *Unionfining* применительно к вакуумным газойлям заключается в улучшении качества сырья, предназначенного для дальнейшей переработки или использования в качестве экологически безопасного котельного топлива. Дальнейшая переработка вакуумных газойлей обычно осуществляется на установках каталитического крекинга или гидрокрекинга.

Как видно из табл. 8.3.2, для гидроочистки вакуумных газойлей требуются более жесткие условия, чем для гидроочистки сырья меньшей молекулярной массы. В результате на установке *Unionfining* может происходить превращение небольшой глубины (от 10 до 30%). Поэтому в колонне фракционирования должно быть предусмотрено отделение легких продуктов, способных участвовать в прочих процессах НПЗ либо включаться в состав других продуктов.

## Процесс *RCD Unionfining*

В настоящей главе процесс *RCD Unionfining* для гидроочистки остаточного сырья не рассматривается; укажем лишь, что он основывается на тех же принципах, но протекает в более жестких условиях (см. табл. 8.3.2).

## КАПИТАЛЬНЫЕ ЗАТРАТЫ

Объем капитальных затрат на сооружение установки гидроочистки зависит от характеристик сырья и спецификаций продукта. Как правило, чем тяжелее сырьё или чем строже спецификации продукта, тем более жесткими должны быть условия переработки. Такие условия могут потребовать расширения номенклатуры оборудования, увеличения его размеров и повышения рабочего давления. Всё это увеличивает стоимость установки. Необходимые капитальные затраты на установку гидроочистки составляют от 500 до 2000 долл. на баррель сырья, перерабатываемого в течение суток.

## ОПЫТ ПРОМЫШЛЕННОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ

Процесс *Unionfining* фактически представляет собой широкое семейство процессов гидроочистки в неподвижном слое катализатора различного сырья — бензиновых фракций, дистиллятов, вакуумных газойлей и остатков (*RCD*). Количество действующих промышленных установок *Unionfining* различного назначения показано на рис. 8.3.11. Спроектировано свыше 500 промышленных установок, перерабатывающих буквально сотни различных видов сырья.



Рис. 8.3.11. Опыт промышленного применения процесса *Unionfining*

## ЛИТЕРАТУРА

- Ackelson, Donald B., David A. Lindsay, Robert E. Miller, and Milan Skripek: "Hydrotreating-Hydrocracking," Annual Conf. on International Refining and Petrochemicals, Singapore, May 9–10, 1994.
- Baron, Ken, Robert E. Milner, Alice Tang, and Laurie Palmer: "Hydrotreating of Light Cycle Oil," Annual Meeting of National Petroleum Refiners Association, New Orleans, Mar. 22–24, 1992.
- Bjorklund, Bradford, L., Timothy L. Heckie, Neil D. Howard, David A. Lindsay, and David J. Piasecki: "The Lower It Goes the Tougher It Gets (The Practical Implications of Producing

Ultra-Low Sulfur Diesel,” Annual Meeting of National Petroleum Refiners Association, San Antonio, March 26–29, 2000.

Maddox, Ronnie, Tom Karlnes, and David A. Lindsay: “Integrated Solutions for Optimized ULSD Economics,” Annual Meeting of National Petroleum Refiners Association, San Antonio, Mar. 24–25, 2003.

Nguyen, Tuan A., and Milan Skripek: “Reducing Sulfur in FCC Gasoline via Hydrotreating,” AIChE Spring National Meeting, Apr. 17–21, 1994.

Nguyen, Tuan, and Milan Skripek: “VGO Unionfining: Technical Case Studies,” *Hydrocarbon Technology International*, Sterling Publications Ltd., London, 1993.

## Глава 8.4

# ПРОЦЕСС *RCD UNIONFINING* КОМПАНИИ *UOP*

Дэниел Б. Джиллис  
*UOP LLC*  
*Des Plaines, Illinois*

### ВВЕДЕНИЕ

Процесс *RCD Unionfining* компании *UOP* для обессеривания остаточного сырья появился в результате объединения трех мировых лидеров в области переработки нефтяных остатков и технологии катализаторов для нее. Приобретение *UOP* компании *Unocal PTL Division* в январе 1995 г. привело к объединению технологий катализаторов *UOP* и *Unocal*, промышленных ноу-хау и опыта проектирования в целях создания нового, улучшенного процесса ГОО. До этого в 1993 г. *UOP* вступила в альянс с японской компанией *Catalyst & Chemicals Ind. Co. Ltd. (CCIC)*, что позволило *UOP* поставлять для ГОО промышленно испытанные катализаторы *CCIC*. Кроме того, *UOP* располагает катализаторами других ведущих производителей.

Процесс *RCD Unionfining* обеспечивает обессеривание, деазотирование и деметаллизацию остаточного сырья и деасфальгизата. Удаление примесей сопровождается частичным превращением неперегоняемых фракций. Процесс протекает в неподвижном слое катализатора при умеренно высоких давлениях, потребляет водород и способен удалять более 90% серы и металлов. Кроме выработки малосернистого котельного топлива, процесс часто используют для улучшения сырья, подаваемого на установки коксования, *FCC* и гидрокрекинга.

### ПРЕДЫСТОРИЯ ПРОЦЕССА

Проект первой промышленной установки десульфуризации остатков, вступившей в строй в 1967 г., был разработан *UOP*. Установки ГОО производили малосернистое котельное топливо, спрос на которое рос из-за жестких нормативов на атмосферные выбросы в промышленно развитых странах. В 1970-х гг. были разработаны установки, способные производить котельное топливо с содержанием серы до 0,3% масс. В настоящее время тенденция к переходу на малосернистое котельное топливо распространяется по всему миру.

Свой вклад в необходимость процесса *RCD Unionfining* внесли и другие факторы. Начиная с 1980-х гг. спрос на котельное топливо падает со скоростью около 0,2 % в год; это падение сопровождается ростом примерно на 1,4% в год спроса на продукты нефтепереработки. Из-за падения спроса на тяжелое котельное топливо выросла разница в ценах на легкие и тяжелые сорта нефти. Эта ценовая разница является экономическим стимулом для переработки тяжелой нефти. Однако тяжелая нефть не только дает непропорционально много котельного топлива, но еще и содержит много серы. Так как доля тяжелой нефти в мировых запасах постоянно растет, у нефтепереработчиков, занятых обеспечением гибкости производства в недалеком будущем, появляется стимул к сооружению значительных мощностей по обессериванию и превращению сырья, чтобы производить необходимый ассортимент продуктов. Процесс *RCD Unionfining*, кроме выработки малосернистого котельного топлива, снабжает высококачественным сырьем следующие процессы превращения, производящие более ценные транспортные топлива.

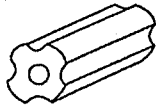
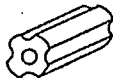
## КАТАЛИЗАТОР

Катализатор, способный справляться с компонентами остатков, для обеспечения необходимой активности и стабильности должен обладать специальными поверхностными характеристиками. Срок службы катализатора процесса *RCD Unionfining* обычно определяется одним из следующих факторов:

- чрезмерное нарастание накипи или кокса, ведущее к повышению перепада давлений в реакторе до неприемлемого уровня;
- образование кокса вследствие разложения и конденсации тяжелых молекул асфальтенов;
- отложение металлов в порах катализатора при гидрокрекинге органометаллических соединений, содержащихся в сырье.

*UOP* располагает полным ассортиментом катализаторов, способных справиться с каждым из трех перечисленных факторов (табл. 8.4.1).

Таблица 8.4.1. Ассортимент катализаторов *CCIC*

Обозначение	Применение	Размеры и форма
<i>CDS-NP1</i> <i>CDS-NP5</i>	Замедление роста перепада давлений и ГДМ*	1/4 дюйма, специального сечения 
<i>CDS-NPS1</i> <i>CDS-NPS5</i>	Замедление роста перепада давлений и ГДМ	1/6 дюйма, специального сечения
<i>CDS-DM1</i> <i>CDS-DM5</i>	ГДМ	
<i>CDS-R95</i>	ГДМ/ГДС**	1/8, 1/12, 1/16, 1/22 дюйма, круглого или специального сечения
<i>CDS-R25H</i> <i>CDS-R55</i>	ГДС	

\* Гидродеметаллизация.

\*\* Гидродесульфуризация.

Стандартная часть процесса *RCD Unionfining* — фильтрование сырья для улавливания частиц накипи. В большинстве случаев фильтрование удовлетворительно защищает от отложения их на катализаторе, и рост перепада давлений не снижает длительность цикла. Однако некоторые виды сырья содержат нефилтруемые компоненты. В таких случаях роль фильтра начинает играть сам слой, и в верхней его части накапливаются примеси, создавая недопустимый перепад давлений. Проблема решается применением катализаторов серии *CDS-NP* с длинными цилиндрическими частицами диаметром в 1/4 и 1/6 дюйма. При такой форме максимально увеличиваются объем свободного пространства и площадь поверхности, доступной для отложения примесей. Катализатор загружают в реактор таким образом, чтобы наиболее крупные частицы оказались сверху,

а наиболее мелкие — внизу. При такой загрузке образуется слой, называемый *сорттированным*, с максимальным объемом свободного пространства для отложения примесей.

Образование кокса снижает эффективность катализатора, уменьшая площадь активной поверхности и поровый объем, доступный для отложения металлических примесей. Для данного катализатора и сырья количество кокса, образующегося на катализаторе в установившихся условиях, зависит от температуры и давления. Для успешного гидрообессеривания остатков температуры и давления должны быть подобраны так, чтобы ограничить образование кокса. Если скорость его образования ограничена, срок службы катализатора определяется скоростью удаления металлов из металлоорганических соединений и поровым объемом, доступным для металлических примесей.

Скорость удаления металлов из металлоорганических соединений коррелирует с глубиной десульфуризации, обеспечиваемой данным катализатором. Поэтому с увеличением глубины скорость деактивации катализатора вследствие отложения металлов растет. Отложение металлов является следствием превращения серосодержащих асфальтенов. Превращение подвергает поры катализатора воздействию компонентов сырья с наивысшим содержанием металлоорганических соединений.

Скорость деактивации катализатора зависит и от свойств сырья. Тяжелые остатки с высокой вязкостью, большой молекулярной массой и высоким содержанием асфальтенов больше подвержены коксообразованию. Поэтому для них нужны более высокие давления и меньшие объемные скорости. Зависимости, разработанные на основе промышленных данных и оценки на опытных установках многих сортов остаточного сырья, позволяют прогнозировать соотношения между скоростью реакции гидродесульфуризации, скоростью деактивации катализатора и свойствами сырья.

Комплект катализаторов *UOP-CCIC* предназначен для максимального удаления серы, металлов и других примесей, таких как азот и кокс по Конрадсону, при максимально длительном сроке службы. Катализаторы серии *CDS-DM* обычно загружаются после катализаторов *CDS-NP* и предназначены для максимального удержания металлов. Хотя они и обладают способностью удалять металлы, эта способность высока по отношению к металлам смол и низка для металлов асфальтеновой фазы. (Пояснение терминов *фаза смол* и *асфальтеновая фаза* см. в разделе «Химия процесса».) Удаление металлов в асфальтеновой фазе может привести к чрезмерному образованию предшественников кокса, что в конечном итоге сокращает срок службы последующих слоев катализатора. Вслед за катализаторами *CDS-DM* обычно загружаются катализаторы серии *CDS-R9*. Эти катализаторы переходного типа обладают средней активностью в реакциях деметаллизации и десульфуризации и применяются для плавного перехода от максимальной деметаллизации к максимальной десульфуризации. Плавный переход опять способствует замедлению образования предшественников кокса, ведущего к сокращению срока службы катализаторов. Последними загружаются катализаторы серий *CDS-R25/R55*, проявляющие максимальную активность в реакциях десульфуризации. К тому моменту, когда сырьё достигает этого слоя, уровень содержания в нем металлов уже достаточно низок и не вызывает деактивации катализатора.

Кроме этого комплекта обычных катализаторов десульфуризации и деазотирования, имеется несколько специальных катализаторов, предназначенных для применения в процессе *RCD Unionfining*. *R-HAC1* — катализатор с умеренной гидрокрекирующей способностью, предназначенный для переработки легких остатков. Он обладает той же гидрообессеривающей способностью, что и обычные катализаторы десульфуризации, но производит на 3–4% больше дизельного топлива при том же выходе бензиновых фракций и газа. Катализатор *CAT-X* предназначен для предварительной обработки сы-



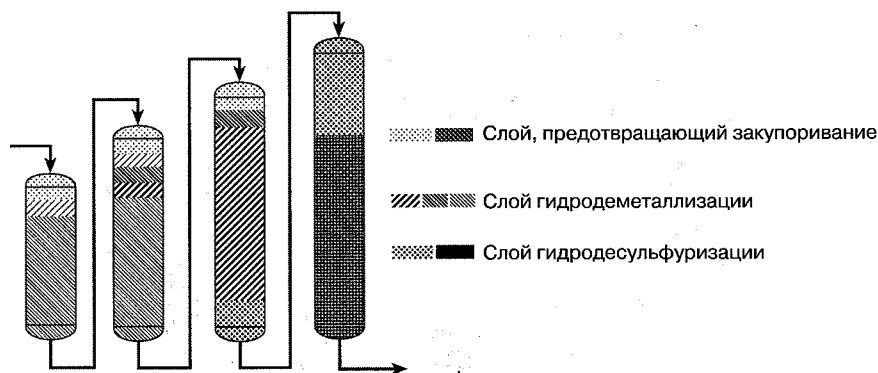


Рис. 8.4.1. Типичные способы загрузки катализаторов

рья *FCC*. Исследования микроактивности при крекинге сырья, переработанного в слое катализатора *CAT-X*, показали рост выхода бензина на величину до 5%. Типичные способы загрузки катализаторов показаны на рис. 8.4.1.

## ХИМИЯ ПРОЦЕССА

*Остатки* — сложная смесь тяжелых соединений, обогащенных ароматическими структурами, тяжелыми парафинами, серой, азотом и металлами. *Атмосферные остатки* — нижний продукт колонны фракционирования при атмосферном давлении, когда температура кипения наиболее тяжелого дистиллята выше 650 °F (343 °C). *Вакуумные остатки* — нижний продукт вакуумной колонны с температурой кипения выше 1050 °F (566 °C).

Компоненты остатков можно характеризовать по их растворимости:

- *Насыщенные углеводороды*. Полностью растворимы в пентане; эта фракция содержит все насыщенные углеводороды.
- *Ароматические углеводороды*. Растворимы в пентане и отделяются в хроматографической колонне; эта фракция содержит нейтральные ароматические углеводороды.
- *Смолы*. Растворимы в пентане и адсорбируются на глине; эта фракция содержит полярные ароматические углеводороды, кислоты и основания.
- *Асфальтены*. Состоят из компонентов, нерастворимых в пентане и гептане; в массовом отношении нерастворимых в пентане компонентов почти всегда содержится больше, чем нерастворимых в гептане.

Реакции превращения в процессе *RCD Unionfining* происходят, как правило, по направлению от асфальтенов к смолам, от смол — к ароматическим углеводородам и от ароматических углеводородов — к насыщенным.

Примеси могут содержаться в компонентах из любого участка интервала кипения, за исключением наиболее легких фракций. Концентрация примесей во фракции растет с увеличением температуры кипения последней. Примеры распределения серы и азота по интервалам кипения показаны на рис. 8.4.2 и 8.4.3.

Из всех компонентов остатков труднее всего перерабатывать асфальтены. Молекулы последних имеют большие размеры и содержат серу, азот, металлы (Fe, Ni, V) и полициклические ароматические соединения. В основном именно асфальтены вызывают дезактивацию катализатора путем отложения металлов или закоксовывания. В табл. 8.4.2

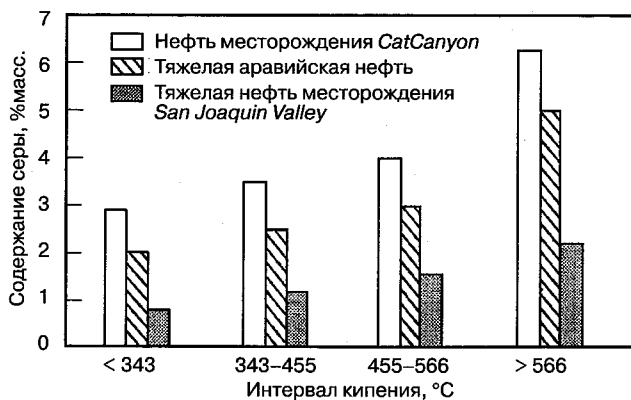


Рис. 8.4.2. Распределение серы по интервалам кипения для различных сортов нефти

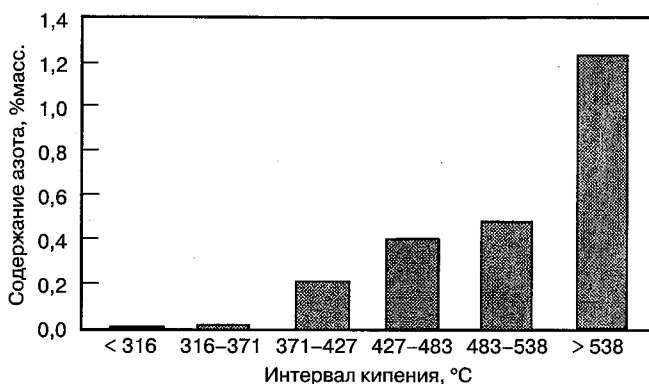


Рис. 8.4.3. Распределение азота в нефти Hondo California

показаны свойства некоторых атмосферных остатков и их асфальтенов. На рис. 8.4.4 представлен пример структуры молекулы асфальтена. Как правило, атомы примесей находятся глубоко внутри асфальтеновой молекулы и для их удаления необходимы жесткие рабочие условия.

Таблица 8.4.2. Свойства некоторых атмосферных остатков

	Происхождение нефти (месторождение)		
	Тяжелая аравийская	Hondo	Maya
Свойства атмосферных остатков:			
содержание серы, %масс.	4,29	5,9	4,4
содержание Ni + V, г/т	108	372	500
Содержание асфальтенов, %масс.	12,6	13,9	25,2
Свойства асфальтенов:			
содержание серы, %масс.	6,5	7,7	6,4
содержание Ni + V, г/т	498	1130	1570

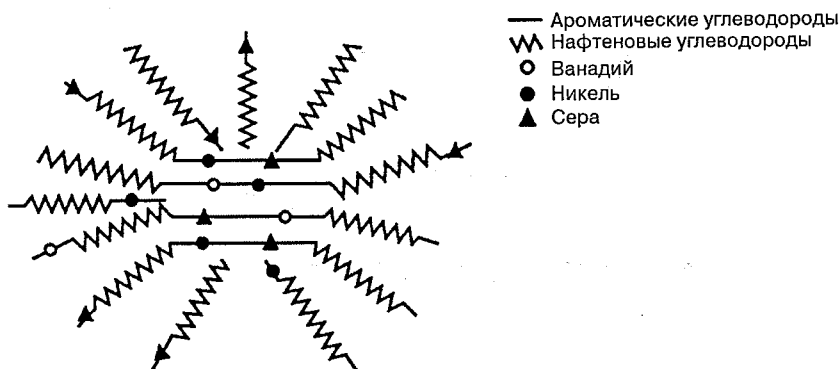


Рис. 8.4.4. Структура молекулы асфальтена

## ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА

### Эксплуатационные параметры

Для данного сырья и комплекта катализаторов глубина деме­таллизации, десульфуризации и деазотирования растет с повышением жесткости условий процесса. Эксплуатационными параметрами являются давление, скорость циркуляции газа, объемная скорость подачи сырья и температура.

**Давление.** Повышение парциального давления водорода при той же температуре в реакторе приводит к снижению скорости деактивации катализатора, так как замедляется образование деактивирующих его углеродистых отложений. При повышении давления также растет активность катализаторов в реакциях десульфуризации, деме­таллизации и деазотирования. Увеличить парциальное давление водорода можно повышением полного давления или чистоты добавочного и очисткой возвратного водорода.

**Скорость циркуляции газа.** Увеличение скорости циркуляции возвращаемого газа повышает водород-углеводородное соотношение в реакторе. Увеличение этого соотношения во многих отношениях действует подобно повышению парциального давления.

**Объемная скорость.** Для увеличения объемной скорости подачи сырья (подачи большего количества сырья за единицу времени при данном количестве катализатора) с сохранением глубины удаления примесей необходимо повысить температуру в реакторе. Обычно это приводит к повышению скорости деактивации катализатора.

**Температура.** Повышение температуры при той же скорости подачи сырья увеличивает глубину удаления примесей. Работа при повышенной температуре ускоряет деактивацию катализатора. В ходе цикла из-за потери активных центров катализатора температура в реакторе обычно повышается.

### Влияние качества сырья и целей переработки

Трудность переработки сырья зависит от распределения примесей по фракциям смол и асфальгенов, а также структуры молекул последних. Относительная жесткость условий процесса зависит от типа сырья и целей переработки (рис. 8.4.5). Поэтому процесс протекает в широком интервале рабочих условий — при давлениях от 1500 до 3000 фунт/дюйм<sup>2</sup>

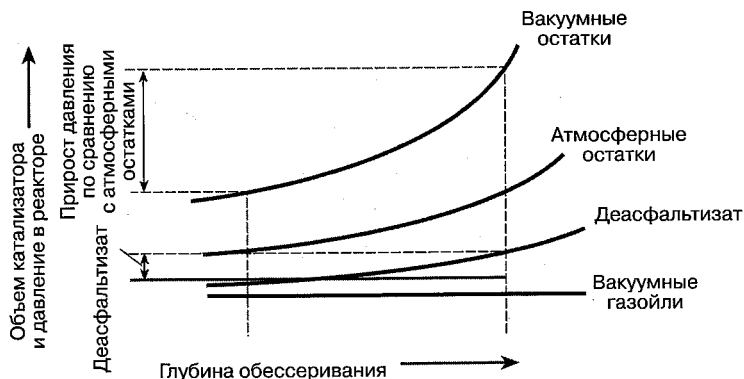


Рис. 8.4.5. Жесткость условий, требуемая для переработки различных видов сырья

(105 до 210 кг/см<sup>2</sup>) и среднечасовых объемных скоростях переработки от 0,10 до 1,0 ч<sup>-1</sup>. Сырьё с высоким содержанием примесей, такое как вакуумные остатки, обычно перерабатывают при повышенных давлениях и пониженных объемных скоростях.

### Технологическая схема

На рис. 8.4.6 представлена упрощенная технологическая схема процесса *RCD Unionfining*. Отфильтрованное жидкое сырьё смешивается с добавочным водородом и отходящим газом горячего сепаратора и подается сначала в теплообменник, где нагревается потоком из реактора, а затем в подогреватель прямого нагрева. В данной схеме показан двухфазный подогреватель, но возможен и вариант с отдельным подогревом сырья и газа. Из подогревателя смесь поступает в защитный слой катализатора, а затем в реактор (или реакторы). Как говорилось выше, в защитный слой в целях предотвращения недопустимого роста перепада давлений загружается *сортированный катализатор*; стоит добавить, что он также способен улавливать определенные примеси. Удаление остальных примесей происходит в реакторе.

Реакторы *RCD Unionfining* имеют простую конструкцию с нисходящим потоком, что исключает проблемы уноса катализатора с последующим забиванием и эрозией оборудования. Так как процесс протекает в трех фазах, равномерное распределение потока имеет критически важное значение. Правильное распределение потока обеспечивают специальные внутриреакторные устройства. Поток из последнего реактора поступает в горячий сепаратор, где происходит грубое разделение на тяжелые жидкие продукты, циркулирующий газ и легкие жидкие продукты. Верхний продукт горячего сепаратора охлаждается и поступает в холодный сепаратор для разделения на жидкость и циркулирующий газ. Газ до возврата в реактор проходит через скруббер, где происходит удаление  $H_2S$ . Часть газа пропускают через мембранный сепаратор для отделения образующихся в реакторе легких компонентов, главным образом метана. (Если их не удалять, то они будут снижать парциальное давление водорода в реакторе.) Жидкость горячего сепаратора поступает в горячий испаритель. Верхний продукт испарителя охлаждается, смешивается с жидкостью холодного сепаратора, и смесь подается в холодный испаритель. Нижний продукт обоих испарителей поступает в систему фракционирования, рассчитанную на выход малосернистого котельного топлива или сырья, отвечающего требованиям дальнейшей переработки.

Рис. 8.4.6. Технологическая схема процесса *RCD Unionfining*

### Применение процесса

Когда стала очевидной тенденция к переходу на тяжелое сырьё и снижению спроса на котельное топливо, *UOP* стала уделять повышенное внимание переработке остатков. В результате было разработано несколько схем, каждая из которых имеет свои преимущества. Наиболее распространенная из этих схем показана на рис. 8.4.7. Атмосферные остатки перерабатываются непосредственно в сырьё для *RFCC* (каталитический крекинг — флюид остатка). Гидроочистка позволяет осуществлять каталитический крекинг значительной части сырья в бензин при умеренном расходе катализатора *RFCC* и приемлемых уровнях выброса  $\text{SO}_x$  из регенератора установки крекинга. Гидроочистка способна помочь и в обеспечении новых требований к содержанию серы в бензинах.

Наилучшим способом переработки нефтяных остатков с высоким содержанием металлов может оказаться сочетание экстракции растворителями (процесс компаний *UOP* и *FW* для деасфальтизации растворителями) и процесса *RCD Unionfining*. Процесс деасфальтизации растворителями разделяет нефтяные остатки на деасфальтизат со сравнительно низким содержанием металлов и на нефтяной пек (асфальтит) с высоким их содержанием. Пек используется для подмешивания в котельное топливо, для получения твердого топлива и в качестве сырья установки парциального окисления для производства водорода. Если содержание металлов и углеродного остатка по Конрадсону в деас-

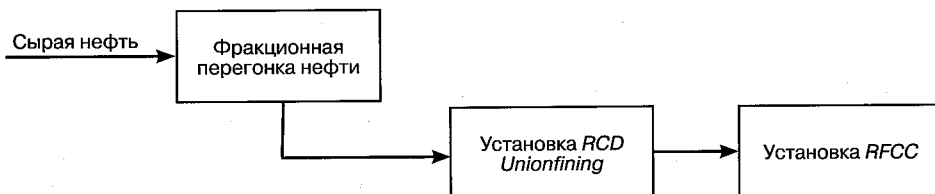


Рис. 8.4.7. Схема максимального производства бензина

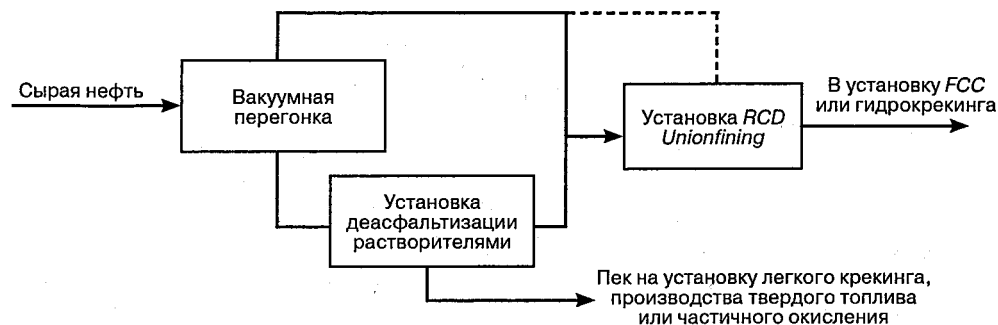


Рис. 8.4.8. Схема с максимальной гибкостью переработки сырья

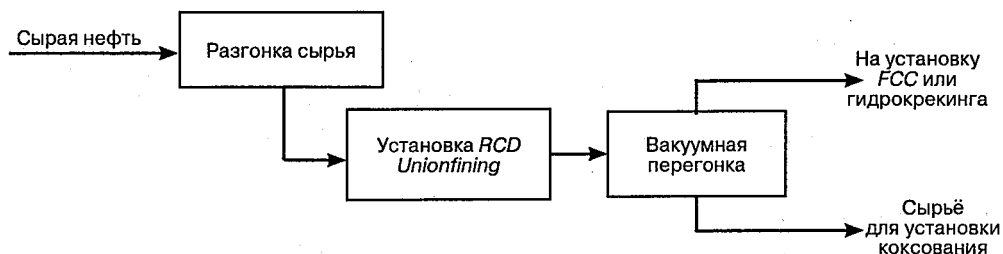


Рис. 8.4.9. Схема производства высококачественного кокса

фальтизате достаточно мало, его можно использовать непосредственно как компонент сырья установки *RFCC* или гидрокрекинга. Однако в некоторых случаях желательна его гидроочистка перед крекингом (рис. 8.4.8). Такое сочетание процессов дает лучшие экономические показатели, чем каждый из процессов в отдельности. Схема обеспечивает чрезвычайно гибкий технологический маршрут переработки, так как изменения в свойствах сырья можно компенсировать в целях поддержания качества деасфальтизата регулированием соотношения деасфальтизат/пек на установке деасфальтизации растворителями. В некоторых случаях переработанное сырьё можно смешивать с сырыми вакуумными газойлями и подавать непосредственно на установку превращения.

Когда процесс *RCD Unionfining* применяется для предварительной обработки сырья для установки коксования (рис. 8.4.9), он снижает выход кокса, улучшает его качество и производит высококачественное сырьё для крекинга.

Разумеется, этими примерами схемы применения процесса *RCD Unionfining* для переработки остатков не исчерпываются. Выбор правильной схемы обычно определяется потребностями нефтеперерабатывающего предприятия и типом сырья.

## ПРОМЫШЛЕННЫЕ ДАННЫЕ

В табл. 8.4.3 показаны выход и свойства продуктов установки *RCD Unionfining*, перерабатывающей смесь остатков ближневосточных нефтей. В табл. 8.4.4 приведены данные по расходу энергоносителей для установки *RCD Unionfining* с пропускной способностью 20 000 барр./сут (132,5 м³/ч). Расчетные капитальные затраты на установку составляют 70 млн долл.

Таблица 8.4.3. Выход и свойства продуктов переработки смеси остатков ближневосточных нефтей

	Выход на сырьё						
	%масс.	%об.	Относительная плотность	Сера, %масс.	Азот, %об.	Вязкость, сСт при 50 °С	V + Ni, г/т
Сырьё:							
остаток	100,00	100,00	12,1 (° <i>API</i> )	4,1	0,31	2259	141
химический расход $H_2$ (140 м³/м³)	1,29	—	—	—	—	—	—
Продукты:							
$NH_3$	0,19	—	—	—	—	—	—
$H_2S$	3,91	—	—	—	—	—	—
$C_2$	0,67	—	—	—	—	—	—
$C_3$	0,36	—	—	—	—	—	—
$C_4$	0,36	—	—	—	—	—	—
$C_5$ —154 °С	1,10	1,50	0,720	0,004	0,004	—	—
154—360 °С	14,70	16,70	0,868	0,02	0,02	2—3	—
> 360 °С	80,00	84,20	0,935	0,47	0,17	151	18
всего	101,29	102,40	—	—	—	—	—

Таблица 8.4.4. Типичный расход энергоносителей и катализатора для установки *RCD Unionfining*

	На баррель	На кубометр
Водород	750 фут³ в н. у.	127 м³ в н. у.
Катализатор	0,1 фунтов	0,29 кг
Электроэнергия	5 кВт·ч	31,5 кВт·ч
Пар высокого давления	11 фунтов	31,4 кг
Охлаждающая вода	22 галлона	0,5 м³

## ПРОМЫШЛЕННЫЕ УСТАНОВКИ

Первая установка промышленного обессеривания остатков была спроектирована *UOP* и введена в эксплуатацию в 1967 г. на НПЗ компании *Idemitsu Kosan* в Чибэ (Япония). Первая промышленная установка превращения вакуумных остатков была сооружена *UOP* на НПЗ в Натрефе (ЮАР) и введена в строй в 1972 г. Всего лицензировано 27 установок *RCD Unionfining*. На начало 2002 г. общая пропускная способность лицензированных установок *RCD Unionfining* составляла свыше 900 000 барр./сут (143 000 м³/ч). Эти установки перерабатывают различные виды сырья, в том числе деметаллизированные вакуумные и атмосферные остатки. Назначение установок — обычное обессеривание, предварительная обработка сырья для последующих установок превращения неперегонаемых (тяжёлых) остатков.

# Глава 8.5

## ПРОЦЕСС КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕПАРАФИНИЗАЦИИ *UOP*

Хемант Гала  
*UOP LLC*  
Des Plaines, Illinois

### ВВЕДЕНИЕ

Процесс каталитической депарафинизации *UOP*, ранее известный под названием *Unicracking/DW*, — процесс в неподвижном слое катализатора для улучшения показателей текучести различного углеводородного сырья при низких температурах. Он применяется для снижения температуры застывания базовых компонентов смазочных масел и средних дистиллятов, температуры помутнения дизельных топлив и температуры кристаллизации авиационных топлив. Эти свойства определяют поведение указанных продуктов при низких температурах.

Показатели текучести при низких температурах сильно зависят от концентрации нормальных и близких к нормальным (минимально разветвленных) парафинов в компонентах масел и топливах. При повышении концентрации парафинов в углеводородном сырье температуры его застывания, помутнения и кристаллизации возрастают. Температурные показатели текучести ухудшаются и с увеличением молекулярной массы (длины цепей) парафинов. Процесс каталитической депарафинизации *UOP* улучшает эти показатели путем избирательного крекирования длинноцепочных нормальных и близких к нормальным парафинов.

Процесс каталитической депарафинизации работает в довольно узком интервале проектных параметров. Основными задачами являются депарафинизация базовых компонентов смазочных масел и улучшение показателей текучести средних дистиллятов при низких температурах. В то же время происходит глубокая гидроочистка керосина и дизельного топлива с удалением серы и азота, а также насыщение ароматических соединений. К ключевым особенностям процесса каталитической депарафинизации относятся:

- высокая стабильность продуктов;
- хорошие цветовые свойства продуктов;
- постоянное качество продуктов в течение всего цикла;
- минимальное снижение вязкости по сравнению с другими процессами депарафинизации;
- длительный срок службы катализатора;
- гибкость, позволяющая производить компоненты масел и перерабатывать дистилляты на одной и той же установке.

### ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА

В процессе каталитической депарафинизации для избирательного гидрокрекирования длинноцепочных парафинов сырья применяется бифункциональный цеолитный



катализатор на основе неблагородных металлов. Как правило, первая стадия процесса предусматривает гидроочистку сырья в ходе реакций насыщения олефинов, десульфуризации и деазотирования. Предварительная обработка защищает катализатор и снижает содержание в сырье органической серы и азота, что улучшает показатели гидрокрекинга. Предварительная обработка сырья может не потребоваться, если сырьё содержит сравнительно мало органической серы и азота.

В процессе применяется два типа катализаторов. Первый — высокоактивный катализатор десульфуризации и деазотирования, способствующий достижению оптимального баланса между целями и себестоимостью переработки. Катализатор второго типа — патентованный катализатор депарафинизации — избирательно крекирует *n*-парафины. Размеры пор цеолитовой подложки катализатора депарафинизации таковы, что в них могут свободно проникать молекулы нормальных (и близких к нормальным) парафинов, в отличие от молекул разветвленных парафинов. В результате первые крекируются значительно быстрее последних. Таким образом, достигаемое весьма избирательное сокращение длинноцепочных парафинов улучшает показатели текучести углеводородного сырья при низких температурах. Гибкая система с катализаторами предварительной обработки и депарафинизации позволяет перерабатывать сырьё с самыми разными свойствами и содержанием примесей, не ухудшая качество продукта и не сокращая длительность цикла.

Компания UOP располагает высокоактивными, долговечными катализаторами депарафинизации нескольких типов. Тип катализатора, применяемого на конкретной установке, определяется целями переработки. Катализаторы депарафинизации сохраняют работоспособность в течение 6–8 лет, в течение которых их по мере необходимости регенерируют. Типичная длительность цикла между регенерациями составляет от 2 до 4 лет.

## ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ПРОЦЕССА

На рис. 8.5.1 показана упрощенная технологическая схема типичной установки каталитической депарафинизации. Свежее сырьё подогревается и смешивается с горячим циркулирующим газом. Смесь поступает в первый реактор, где органические соединения азота и серы преобразуются в слое высокоактивного катализатора с образованием аммиака и сероводорода. Реакции экзотермичны и вызывают повышение температуры в реакторе. Для продления срока службы катализатора в реакторе поддерживается как можно более низкая температура. На рис. 8.5.1 в целях упрощения показаны два реактора. На самом деле оба типа катализаторов могут быть загружены в один и тот же реактор. Выбор между одно- и двухреакторной схемами определяется скоростью подачи сырья, ограничениями на габариты реакторов (если они имеются), требуемой гибкостью в эксплуатации и т. д.

Поток секции предварительной обработки охлаждается холодным газом и поступает в секцию депарафинизации, содержащую высокоизбирательный катализатор, который способен работать в присутствии аммиака и сероводорода. При прохождении сырья через катализатор депарафинизации длинноцепочные *n*-парафины избирательно расщепляются на меньшие молекулы, что улучшает требуемые показатели текучести сырья при низких температурах. Средняя температура в секции депарафинизации поддерживается такой, чтобы достигалось улучшение целевых показателей текучести.

Реакции депарафинизации экзотермичны и должны непрерывно контролироваться, так как катализатор чувствителен к температуре. Как и в секции предварительной обработки, температура в реакторе поддерживается на минимально возможном уровне.

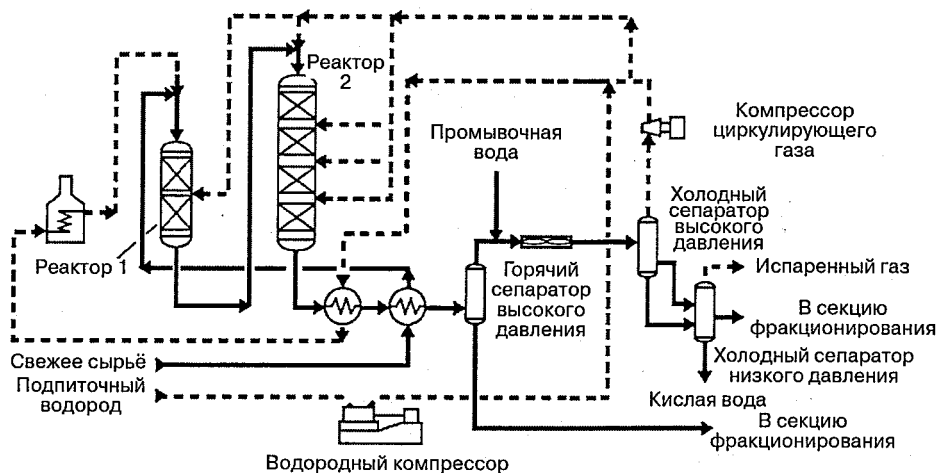


Рис. 8.5.1. Процесс каталитической депарафинизации

не. Низкая температура в секции депарафинизации не только продлевает срок службы катализатора, но и увеличивает выход жидких продуктов и способствует сохранению контроля.

Температура в обоих реакторах контролируется путем впрыскивания холодного, обогащенного водородом циркулирующего газа в определенных точках. Уникальная система внутриреакторных устройств способствует равномерному смешиванию циркулирующего газа с горячими реагентами, покидающими предыдущий слой катализатора, и эффективной подаче охлажденной смеси в начало следующего слоя.

Поток секции депарафинизации охлаждается путем теплообмена с несколькими технологическими потоками, в том числе с сырьем и циркулирующим газом. Затем поток разделяется в горячем сепараторе высокого давления, где происходит отделение жидких продуктов от обогащенных водородом паров. Жидкая фракция из сепаратора направляется в секцию фракционирования, а пары после охлаждения в холодильниках потока поступают в холодный сепаратор высокого давления. Для предотвращения коррозии и отложения солей аммония в поток перед поступлением его в воздушные конденсаторы впрыскивается паровой конденсат или деаэрированная питательная вода из котлов. Пар из холодного сепаратора высокого давления смешивается с подпиточным водородом, образуя циркулирующий газ. Жидкие углеводороды поступают в сепаратор низкого давления.

Пар из холодного сепаратора низкого давления направляется на установку извлечения легких фракций или в систему кислого топливного газа. Жидкие углеводороды сепаратора низкого давления отдают тепло потоку из реактора и поступают в отгонную колонну секции фракционирования.

## МАТЕРИАЛЬНЫЙ БАЛАНС И СВОЙСТВА ПРОДУКТОВ

Процесс каталитической депарафинизации способен перерабатывать широкий ассортимент сырья. В табл. 8.5.1 показаны типичный выход и свойства продуктов при переработке вакуумных газойлей и дизельного топлива.

**Таблица 8.5.1.** Типичная структура выхода и свойства продуктов процесса каталитической депарафинизации

	Вакуумные газойли	Дизельное топливо
Выход, %масс.:		
$C_1-C_3$	0,50	2,50
бензиновые фракции $C_4-500^\circ F$ ( $260^\circ C$ )	24,50	24,50
депарафинированный продукт	75,00	73,00
Свойства сырья:		
плотность, $^\circ API$	27,7	35,1
содержание серы, г/т	9500	1,7
содержание азота, г/т	690	1,0
вязкость, сСт при $212^\circ F$ ( $100^\circ C$ )	4,25	—
температура застывания, $^\circ F$ ( $^\circ C$ )	86 (30)	70 (21)
Свойства депарафинированного продукта:		
плотность, $^\circ API$	27,4	37,5
содержание серы, г/т	20	1,0
содержание азота, г/т	20	1,0
вязкость, сСт при $212^\circ F$ ( $100^\circ C$ )	3,63	—
температура застывания, $^\circ F$ ( $^\circ C$ )	25,0 (–20,5)	110 (–12)

## КАПИТАЛЬНЫЕ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ЗАТРАТЫ

Капитальные затраты на установку каталитической депарафинизации зависят от типа и качества сырья, а также от целевого уровня депарафинизации конечных продуктов. Капитальные затраты на типичную установку каталитической депарафинизации приведены в табл. 8.5.2, а расход энергоносителей — в табл. 8.5.3.

**Таблица 8.5.2.** Капитальные затраты на установку каталитической депарафинизации

Показатель	Значение
Расход сырья, барр./сут ( $m^3/ч$ )	25 000 (165,7)
Сырьё:	
плотность, $^\circ API$	28,3
относительная плотность	0,8855
содержание серы, %масс.	0,64
содержание азота, г/т	380
Расчетная стоимость сооружения, млн долл.	36

**Таблица 8.5.3.** Расход энергоносителей на установке каталитической депарафинизации

Показатель	Значение
Электроэнергия, кВт·т	5100
Пар	Минимальный
Охлаждающая вода, галлон/мин ( $m^3/ч$ )	352 (80)
Конденсат, галлон/мин ( $m^3/ч$ )	17,6 (4)
Топливо, млн БТЕ/ч (млн ккал/ч)	81,3 (20,5)

Установка может быть предназначена для обеспечения гибкости переработки различных видов сырья в блочном режиме работы. При такой схеме достигается значительная экономия, так как исключается дублирующее оборудование, которое может потребоваться при двух автономно работающих установках. Согласование целей переработки двух видов сырья может потребовать некоторого компромисса в конструкции оборудования.

## ОПЫТ ПРОМЫШЛЕННОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ

К настоящему времени введено в эксплуатацию или находятся на стадии проектирования несколько установок каталитической депарафинизации. Первой была установка на НПЗ компании *Unocal* в г. Парашют, штат Колорадо, перерабатывающая 10 000 барр./сут вакуумных газойлей.

В 1988 г. на НПЗ компании *OMV* в Швечате (Австрия) была введена в строй установка *Unicracking/DW*. Она предназначалась для глубокого гидрирования и снижения температуры застывания высоковязких вакуумных газойлей. В холодное время года та же установка использовалась для снижения температуры застывания дизельных топлив [1].

Второй цикл каталитической депарафинизации на установке *Unicracking/DW* начался в июле 1992 г. и длился 5 лет. Катализаторы *HC-K* в секции предварительной обработки и *HC-80* в секции реактора депарафинизации показали высокую стабильность [2]. Такая стабильность особенно важна, если принять во внимание высокий уровень примесей, который способен выдерживать катализатор депарафинизации *HC-80*. В течение всего цикла средняя скорость подачи сырья составила 133% от проектной, а среднее содержание серы и азота — 0,9 %масс. и 700 г/т соответственно. В этих условиях катализатор *HC-80* способен без проблем и отрицательных последствий перерабатывать поток, поступающий прямо из реактора предварительной обработки и содержащий в среднем более 100 г/т непревращенного азота.

Установка полностью решала задачи переработки, поставленные *OMV*. Даже при высокой скорости подачи сырья температура застывания вакуумных газойлей снижалась более чем на 100 °F (56 °C). Депарафинированный продукт отвечал всем другим требованиям, структура выхода была вполне устойчивой. При переработке дизельного топлива температура застывания снижалась примерно на 35 °F (19,4 °C), температура помутнения — на 80 °F (44,4 °C); дизельный продукт имел показатель цвета 0,5 по шкале *ASTM*. Продукты переработки как вакуумных газойлей, так и дизельного топлива содержат менее 20 г/т серы и менее 20 г/т азота. В настоящее время установка работает в третьем цикле.

## ЛИТЕРАТУРА

1. R. Bertram, and F. Danzinger: NPRA Annual Meeting, San Antonio, Tex., March 1994, AM-94-50.
2. D. C. Martindale, G. J. Antos, K. Baron, and R. Bertram: NPRA Annual Meeting, San Antonio, Tex., March 1997, AM-97-25.

## Глава 8.6

# ПРОЦЕСС *UNISAR* КОМПАНИИ *UOP* ДЛЯ НАСЫЩЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Х. У. Гауди  
*UOP LLC*  
*Des Plaines, Illinois*

### ВВЕДЕНИЕ

В процессе *Unisar* компании *UOP* насыщаются ароматические углеводороды бензиновых, керосиновых и дизельных фракций. Применение высокоактивных катализаторов на основе благородных металлов позволяет осуществлять реакции насыщения в умеренных условиях. Ввиду мягкости условий и высокой избирательности катализатора выход продуктов высок, а расход водорода ограничивается потреблением его только в целевых реакциях. Во всём мире лицензировано всего 20 установок *Unisar*.

Процесс *Unisar* позволяет увеличить высоту некоптящего пламени топлив для авиационных двигателей, снизить содержание ароматических соединений в растворителях, осуществить производство циклогексана из бензола и повысить цетановое число дизельных топлив. Посредством *Unisar* также производится низкоароматическое дизельное топливо с высокими цветовым числом и цветостойкостью.

Вначале этот процесс применялся для улучшения бензинов-растворителей и турбинного топлива. Первая промышленная установка *Unisar*, перерабатывающая 6000 барр./сут сырья (250 000 т/г.), была сооружена в Бьюмонте, штат Техас, и введена в эксплуатацию в начале 1969 г. Она предназначалась для насыщения ароматических углеводородов в прямогонных бензинах-растворителях, содержащих 100 г/т серы. Содержание ароматики снижалось с 15 до 1,0 %об. Первый цикл работы катализатора длился свыше 8 лет. Еще одна установка была введена в строй в 1971 г. на НПЗ компании *Unocal* в Сан-Франциско. Эта установка, перерабатывавшая 14 500 барр./сут сырья (600 000 т/г.), снижала содержание ароматики в гидрокрекированных турбинных топливах с 30 до 4 %масс. и ниже. В ходе испытаний она продемонстрировала снижение содержания ароматики с 29 до 0,1 %масс. и даже меньше.

### ПРИМЕНЕНИЕ В ПРОИЗВОДСТВЕ ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ

В 1990-х гг. возросла потребность в повышении цетанового числа дизельных топлив. Повышение цетанового числа улучшает характеристики двигателя и снижает выбросы. Цетановое число сильно зависит от типа углеводородов и числа атомов углерода в молекуле. На рис. 8.6.1 построены диаграммы зависимости цетанового числа от количества атомов углерода в соединениях в интервале кипения дизельных топлив. Из рисунка видно, что наивысшее цетановое число имеют *n*-парафины, причем оно растет с увеличением длины цепи. Изопарафины и моноциклические нафтены с боковыми цепями занимают промежуточное положение, а наименьшее цетановое число имеют полициклические нафтены и полициклические ароматические углеводороды.

Насыщение ароматических углеводородов сырья — дизельных топлив — приводит к увеличению цетанового числа (рис. 8.6.2). Однако достаточность этой отдельной реак-

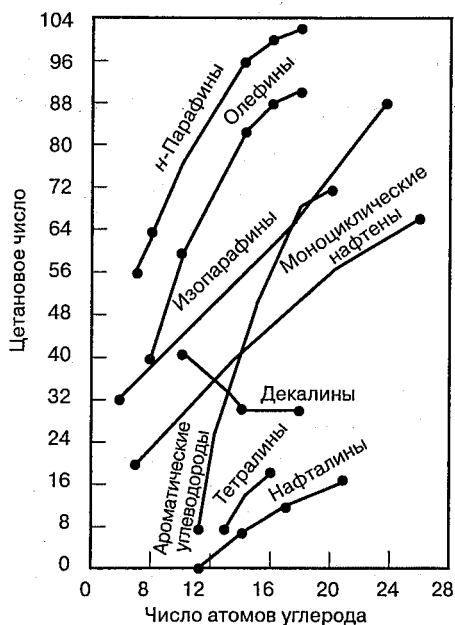


Рис. 8.6.1. Зависимость цетанового числа от типа углеводородов

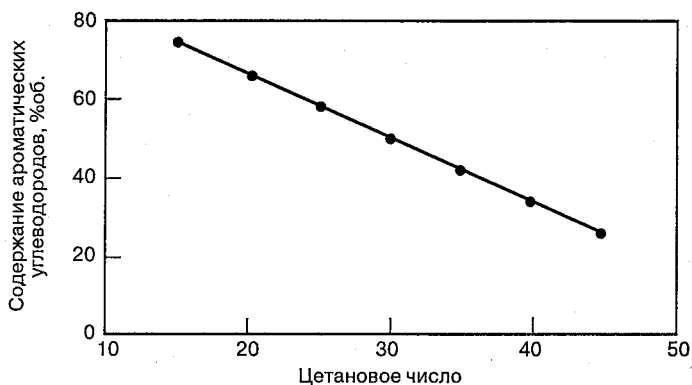


Рис. 8.6.2. Типичная зависимость между содержанием ароматики и цетановым числом

ции для получения цетанового числа, близкого к 50 (именно такое значение предписано нормами некоторых европейских стран), зависит от распределения соединений в сырье. Один из вариантов улучшенных катализаторов *Unisar*, описанный ниже в этой главе, обладает определенной способностью гидрокрекирования, промотируя раскрытие нафтенных колец и улучшая цетановое число.

Дизельная фракция имеет существенно более высокую температуру кипения и содержит значительно больше азота и серы, чем более легкие керосин и растворители, на переработку которых был первоначально направлен процесс *Unisar*.

Первые катализаторы процесса *Unisar* на благородных металлах имели ограниченную стойкость к азот- и серосодержащим примесям, характерным для сырья в интервале кипения дизельных топлив. Поэтому были разработаны новые катализаторы, способные эффективно перерабатывать это более трудное сырьё. Кроме того, сырьё приходилось подвергать гидроочистке, чтобы сделать приемлемым для переработки катализаторами на благородных металлах. Была разработана технологическая схема с интегрированными ступенями гидроочистки и насыщения ароматических углеводородов, способная эффективно производить малосернистые, высокоцетановые дизельные топлива.

## ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА

Процесс *Unisar* протекает при умеренных температурах и давлениях в неподвижном слое катализатора, где в атмосфере водорода происходит насыщение ароматических углеводородов. Конкретные условия процесса зависят от свойств сырья и требуемого уровня содержания ароматических углеводородов в продукте.

## Химия процесса

Главная реакция процесса *Unisar* — гидрирование ароматических углеводородов. Кроме нее, протекают реакции гидрирования олефинов, раскрытия нафтеновых колец и удаления серы и азота. При выполнении условий, необходимых для глубокого гидрирования ароматических углеводородов, олефины сырья гидрируются полностью. При высокой концентрации серы и азота в сырье гидрирование ароматических углеводородов протекает медленно, пока содержание гетеросоединений не упадет до приемлемой величины.

Скорость суммарной реакции насыщения ароматических углеводородов растет с увеличением их концентрации, парциального давления водорода и температуры. При повышении концентрации соединений серы и азота и приближении к равновесию скорость реакции падает. При низких температурах содержание ароматики в продукте снижается по мере роста температуры. При таких температурах превращение ароматических углеводородов управляется кинетикой реакции. Но при дальнейшем увеличении достигается такая точка, что прирост температуры сопровождается повышением концентрации ароматических в продукте (рис. 8.6.3). Выше этой точки начинает преобладать обратная

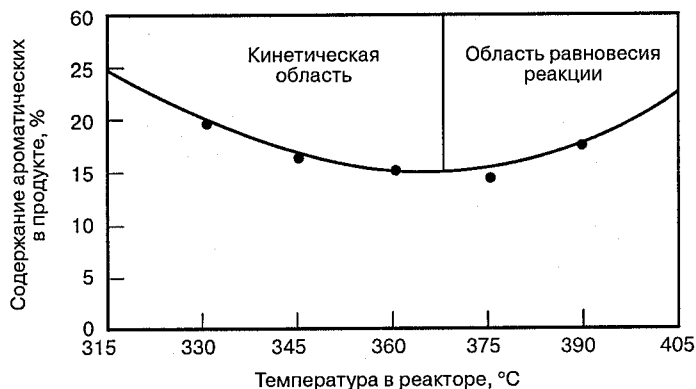


Рис. 8.6.3. Влияние температуры на снижение содержания ароматических в дизельных топливах

реакция — дегидрирования, и превращение ароматических углеводородов управляется уже равновесием реакции. Поэтому важно применять высокоактивные катализаторы, чтобы процесс можно было проводить при более низких температурах, то есть ниже той, после которой начинают проявляться ограничения равновесия.

При изучении механизма реакции насыщения бициклических ароматических углеводородов на катализаторе *Unisar* на основе благородных металлов в качестве модели использовались нафталин и тетралин. По отдельности насыщение нафталина до тетралина и тетралина до декалина происходило в соответствии с кинетическими константами первого порядка. Однако при последовательном насыщении сначала нафталина до тетралина, а затем тетралина до декалина результирующее распределение продуктов, полученное путем расчета по этим константам, не соответствовало экспериментально наблюдаемому.

Если же наряду с последовательным насыщением каждого кольца учитывается возможность одновременного насыщения обоих колец нафталина с непосредственным образованием декалина, наблюдаемое распределение выхода удовлетворительно согласуется с расчетным. Более того, реакция с одновременным насыщением обоих колец нафталина, когда сразу, без промежуточного тетралина, образуется декалин, протекает значительно быстрее, чем насыщение лишь одного кольца с образованием промежуточного тетралина.

Исследование катализатора *Unisar* также показало, что суммарная скорость насыщения нафталина, то есть сумма скоростей обеих реакций насыщения, примерно в два раза превышает скорость насыщения тетралина. Этот результат согласуется с общепринятым мнением о том, что бициклические биароматические углеводороды насыщаются легче, чем моноциклические.

## Катализаторы

Катализаторы *Unisar* состоят из благородных металлов, нанесенных на подложку из аморфного материала или молекулярных сит.

Первоначальный катализатор AS-100 был разработан для гидрирования керосина и растворителей. При использовании в этих целях он проявляет высокую активность и стабильность. Например, на установке *Unisar* на НПЗ компании *Unocal* в Сан-Франциско в целях увеличения высоты некоптящего пламени осуществляется насыщение ароматических углеводородов керосиновой фракции, получаемой с установки гидрокрекинга. Катализатор был загружен в 1971 г. Этот катализатор работает до сих пор без всякой регенерации.

Специально для переработки дизельной фракции был разработан новый катализатор AS-250. Он обладает значительно улучшенной стойкостью к органическим соединениям серы и азота, присутствующим в сырье, и гораздо более активен и стабилен при его переработке. Активность AS-250 на 150 °F (65 °C) выше, чем активность его предшественника. Это позволяет работать при меньших давлениях и большей объемной скорости, что улучшает экономичность установки *Unionfining*.

Стойкость катализатора AS-250 к азоту и сере была подтверждена 200-суточным испытанием на стабильность на опытной установке. Сырьем являлась тяжелая дизельная фракция с конечной температурой кипения 720 °F (382 °C), гидроочищенная до содержания 50 г/т серы и 20 г/т азота. Через месяц после начала испытания на установку в течение 24 ч подавалось сырьё с содержанием 450 г/т серы и 135 г/т азота, после чего



возобновилась подача исходного сырья. При этом необратимой потери активности или увеличения скорости деактивации AS-250 не наблюдалось.

В катализаторе AS-250 предусмотрена определенная гидрокрекирующая активность, позволяющая разрывать нафтеновые кольца и улучшать цетановое число сырья. Катализатор обеспечивает высокий выход дистиллятов; превращенная часть продукта практически полностью представлена бензиновыми фракциями.

### Типичные условия процесса

Условия в реакторе *Unisar* зависят от свойств сырья и целевого уровня насыщения ароматических. Типичные рабочие условия промышленной установке *Unisar* таковы:

- объемная скорость 1,0–5,0 ч<sup>-1</sup>;
- интервал давлений 500–1200 фунт/дюйм<sup>2</sup> (3500–8275 кПа);
- чистота циркулирующего H<sub>2</sub> 70–90 %мольн.;
- кратность циркуляции газа 3000–6000 фут<sup>3</sup>/барр. в н. у.;
- интервал температур 400–700 °F (205–370 °C).

### Технологическая схема процесса *Unisar*

Типичная установка *Unisar* представлена схемой, изображенной на рис. 8.6.4. Свежее сырьё смешивается с циркулирующим и добавочным водородом. Смесь газа и сырья подогрывается сначала путем теплообмена с потоком из реактора, а затем подогревателем, после чего поступает в реактор. В реакторе ароматические соединения гидрируются до соответствующих нафтен, олефины — до парафинов, а сера в органических соединениях преобразуется в сероводород.

Эти каталитические реакции экзотермичны, поэтому реактор содержит несколько слоев катализатора с высокоэффективными секциями быстрого охлаждения между

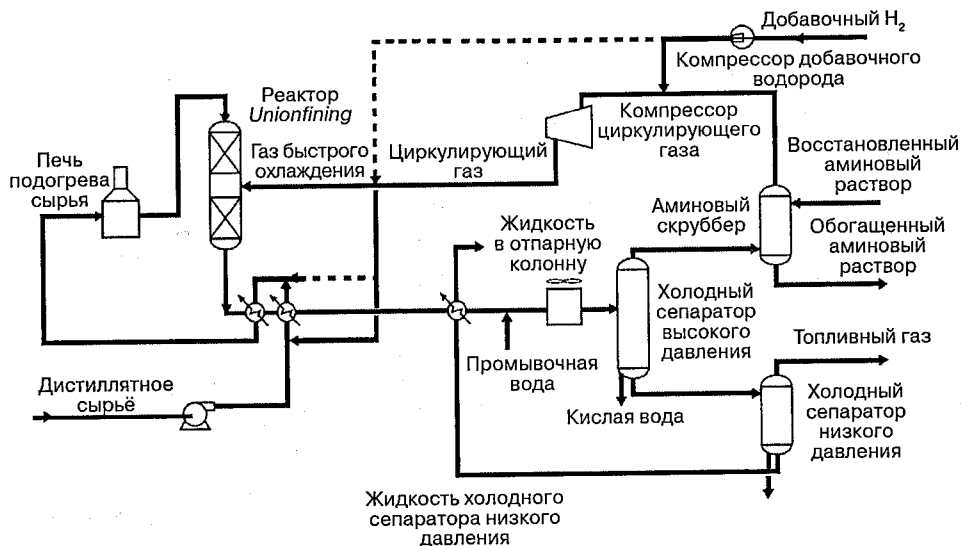


Рис. 8.6.4. Технологическая схема установки *Unisar* или *Unionfining*

ними. В этих секциях происходит смешивание нисходящего потока газа и жидкости с охлажденным циркулирующим водородом, в результате чего температура реагирующей смеси быстро снижается. Затем смесь равномерно распределяется в верхней части слоя, лежащего под секцией охлаждения. Таким способом температура в реакторе удерживается в интервале, необходимом для реакций, но ниже температуры, после которой термодинамические ограничения скорости реакций становятся существенными.

Поток из реактора охлаждается сначала путем теплообмена с сырьем, а затем воздухом, после чего поступает в сепаратор. Прежде чем поступить в циркуляционный компрессор, газовый продукт сепаратора в целях удаления сероводорода отмывается аминовым раствором. Необходимость отмывания газа зависит от количества серы в сырье.

Жидкость из сепаратора поступает в отпарную колонну, где отделяются легкие фракции. Конечный продукт *Unisar* отбирается в виде нижнего продукта колонны.

### Обеспечение максимального качества дистиллятов

Если сырьё с большим содержанием серы и азота предназначается для переработки на установке *Unisar*, то его сначала подвергают процессу *Unionfining*, чтобы удалить серу и азот. Затем гидроочищенное сырьё подают на установку *Unisar*, где осуществляется насыщение ароматических углеводородов.

На обобщенной технологической схеме на рис. 8.6.4 показан и процесс *Unionfining*. Поскольку схемы установок *Unionfining* и *Unisar* весьма схожи, суммарные капитальные затраты при их отдельной эксплуатации будут в два раза выше, чем на каждую из установок в отдельности. По этой причине этапы переработки объединяют в интегрированный процесс *Unionfining-Unisar* (рис. 8.6.5). Поток из реактора *Unionfining* поступает в отпарную колонну, где из гидроочищенного сырья удаляются сероводород и аммиак. Затем сырьё перерабатывается в реакторе *Unisar*.

При объединении процессов уменьшается количество необходимого оборудования, улучшается тепловая интеграция и оптимизируется расход энергоносителей. Суммар-

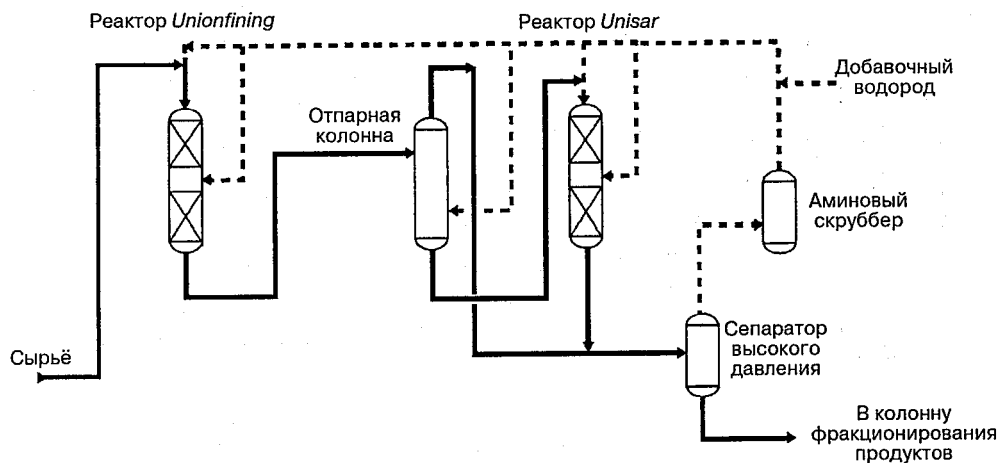


Рис. 8.6.5. Интегрированная установка *Unionfining-Unisar*

ные затраты на интегрированный проект всего лишь на 30% выше, чем на установку *Unionfining*.

В ближайшем будущем некоторые предприятия столкнутся с необходимостью адаптации к новым, более жестким нормативам на содержание серы в выбросах, но новые требования к цетановому числу и содержанию ароматики вступят в силу лишь через несколько лет. С учетом будущей прибыли на капиталовложения и ограниченности располагаемого капитала, для таких предприятий оптимальным решением будет первоначальное сооружение секции *Unionfining* комплекса с дальнейшим добавлением секции *Unisar*. Поэтому в конструкции комплекса предусмотрена возможность добавления отпарной колонны и реактора *Unisar* на последующих этапах. Пропускная способность реактора, подогревателя, теплообменников и сепараторов для автономной установки *Unionfining* и для интегрированного комплекса *Unionfining-Unisar* одна и та же.

## ПРОМЫШЛЕННОЕ ПРИМЕНЕНИЕ

Во всём мире лицензировано всего 20 установок *Unisar*. Некоторые типичные промышленные применения процесса *Unisar* показаны в табл. 8.6.1. Содержание ароматических снижается с 24,6 до 1 %об. и ниже в дистиллятном сырье, с 28,2 до 3,0% в керосине и с 10 до 0,5% и ниже в растворителях.

Таблица 8.6.1. Типичные применения процесса *Unisar*

Тип сырья	Дистиллят	Керосин	Растворитель
Свойства сырья:			
плотность, °API	37,8	41,3	63,7
относительная плотность	0,8358	0,8189	0,7249
интервал кипения, °F (°C)	501–595 (261–313)	301–567 (149–297)	208–277 (98–136)
содержание серы, г/т	3150	340	< 2
содержание ароматических углеводородов, %об.	24,6	28,2	10,0
Выход C <sub>5+</sub> , %об.	101,7	102,1	101,7
Свойства продукта:			
плотность, °API	39,0	43,0	65,8
относительная плотность	0,8299	0,8072	0,7173
содержание серы, г/т	< 2	Нет	Нет
общее содержание ароматических углеводородов, %об.	< 1,0	3,0	< 0,5
Расход водорода в н. у., фут <sup>3</sup> /барр.	760	745	330

В табл. 8.6.2 приведен пример улучшения качества компонентов дизельного топлива в процессе *Unisar*. Во втором столбце показаны свойства сырья — в данном случае ЛГ установки каталитического крекинга. Содержание ароматики в ЛГ составляет 69,9 %масс., цетановое число — менее 21. В результате интегрированного процесса

Таблица 8.6.2. Улучшение качества ЛГ в интегрированном процессе *Unionfining-Unisar*

	Сырьё (ЛГ)	Продукт
Плотность, °API	0,942 (18,7)	0,852 (34,6)
Содержание серы, % масс.	1,39	0
Содержание азота, г/т	1107	0
Типы углеводородов:		
парафины	6,6	11,7
нафтены	6,1	84,4
моноароматические	26,7	3,9
биароматические	36,1	0,1
трициклические	7,1	0,0
гетеросоединения	14,8	0
олефины	2,5	0
Цетановое число	< 21	44,4
Цетановый индекс по D-976	26,6	45,3

*Unionfining-Unisar* содержание ароматических углеводородов снизилось до 4 %масс., а цетановое число возросло до 44,4 (третий столбец).

## Глава 8.7

# ПРОЦЕСС ГИДРОПЕРЕРАБОТКИ ОСТАТОЧНОГО СЫРЬЯ В КИПЯЩЕМ СЛОЕ КАТАЛИЗАТОРА *LC-FINING* КОМПАНИИ *CHEVRON LUMMUS GLOBAL*

Авинаш Гупта  
*Chevron Lummus Global*  
*Bloomfield, New Jersey*

### ВВЕДЕНИЕ

Современные тенденции в нефтеперерабатывающей промышленности вынуждают перерабатывать тяжелое нефтяное сырьё, которое трудно перевозить и сбывать в силу его большой вязкости и высокого содержания таких примесей, как сера, металлы, асфальтены, углеродистый остаток и твердые частицы. Нефтеперерабатывающие компании сталкиваются с необходимостью переработки тяжелых нефтей, которые для получения чистых, высококачественных конечных продуктов требуют глубокого превращения остатков. Процесс гидропревращения остатков *LC-Fining* был разработан специально для гидрокрекинга наиболее трудного, тяжелого, малоценного углеводородного сырья (нефтяных остатков, тяжелых нефтей из битуминозных пластов, угольных экстрактов, улучшенных растворителями и т. д.) с глубиной превращения 80% и выше.

Растущий спрос на легкие и средние дистилляты, а также ужесточение экологических норм и требований к котельным топливам сделали потребность в более эффективных процессах переработки остатков еще более настоятельной. Процесс *LC-Fining*, в сочетании с интегрированными процессами гидроочистки и гидрокрекинга широких фракций в неподвижном слое, дает высококачественные конечные продукты, не производя больших количеств нежелательных побочных продуктов.

Выход дистиллятов в предшествующих технологиях переработки тяжелых вакуумных остатков (основанных на удалении углерода или добавлении водорода) был ограничен, как правило, величиной от 40 до 60%. Непревращенные остатки использовались для производства кокса, а также в качестве низкокалорийного газового либо остаточного котельного топлива.

Главное направление решения этих проблем — гидрокрекинг остатков. Этот процесс характеризуется термическим крекингом и реакциями гидрирования, посредством которых тяжелые, бедные водородом компоненты сырья превращаются в более легкие продукты. *LC-Fining* — промышленно проверенный процесс гидрокрекинга остатков.

В число требований к процессу переработки остатков входит способность: 1) отводить теплоту реакций, максимально полезно используя объем реактора; 2) удалять посторонние вещества, не допуская забивания оборудования; 3) обеспечивать равномерное распределение реагентов и эффективный контакт и 4) работать в течение длительного времени без остановки. Сущность процесса *LC-Fining* делает его идеально подходящим для превращения остатков в более легкие и ценные продукты. Процесс можно адаптировать к сырью, требуемой глубине превращения и целевым качествам продуктов, в частности к производству высококачественного остаточного котельного топлива с низким содержанием серы и высокой стабильностью или высококачественных синтетических нефтей.

Сущность процесса *LC-Fining* базируется на технологии, разработанной и промышленно продемонстрированной компанией *Cities Service Research and Development* и впоследствии улучшенной компаниями *ABB Lummus Global*, *BP* (ранее — *Amoco Oil Company*) и *ChevronTexaco Corp.* (ранее — *Chevron*<sup>1</sup>). В этом процессе тяжелое сырьё, в том числе газойли, атмосферные и вакуумные нефтяные остатки, жидкие угольные продукты, асфальт, битумы и сланцевая нефть, гидрируется и превращается в широкий спектр более легких и ценных продуктов, таких как бензиновые фракции, легкие и средние дистилляты, атмосферные и вакуумные газойли. Остаточные продукты могут использоваться как котельное топливо, синтетическое сырьё или как сырьё для установок коксования, легкого крекинга, деасфальтизации растворителями или каталитического крекинга остатков. Тип и активность катализатора, как и рабочие условия, подбираются в соответствии с целевой глубиной превращения, обессеривания, деметаллизации и снижения углеродного остатка в сырьё.

## ИСТОРИЯ РАЗРАБОТКИ И ПРОМЫШЛЕННОГО ПРИМЕНЕНИЯ

С 1957 по 1975 г. *Cities Service Research and Development Company* сотрудничала с Институтом исследования углеводородов (*HRI*) в разработке и пробных испытаниях процесса гидропревращения в кипящем слое катализатора (*H-Oil*). В течение этого времени на нескольких опытных установках непрерывно осуществлялись программы исследований и разработок. На основе результатов пробных испытаний была спроектирована и сооружена в Лейк-Чарлз, штат Луизиана, первая промышленная установка, введенная в эксплуатацию в 1963 г.

В 1975 г. *ABB Lummus Global (Lummus)* объединилась с *Cities Service* в рамках совместного лицензирования, поставок, проектирования и улучшения технологии. В Нью-Джерси была сооружена опытная установка для осуществления этого процесса, получившего название *LC-Fining*. *Lummus* провела на опытной установке всесторонние исследования и проектные работы и предложила услуги по моделированию процесса.

Первая лицензия была продана в 1981 г. компании *Amoco Oil*. *Amoco* занялась эксплуатацией промышленной установки в Тексас-Сити, провела обширные исследования и работы по разработке катализатора и в 1984 г. стала совместным с *Lummus* лицензиатом процесса. Установка *Amoco* хорошо заработала с самого начала: все целевые показатели были достигнуты и превзойдены. В целях увеличения прибыли в течение всего времени работы перерабатывалось сырьё, доступное по оптимальной цене и предназначенное для переработки на установке *LC-Fining* (то есть сырьё с высоким содержанием серы и металлов, в том числе смеси, содержащие более 40% остатков мексиканской нефти *Maya*). Свою собственную опытную установку *LC-Fining Amoco* построила в 1980 г. Компании *Lummus* был предоставлен доступ к большей части данных с этой установки, а также с опытной установкой *Syncrude Canada*, проработавшей с 1988 по 1998 г.

Со временем *Lummus* создала обширную базу данных по переработке на опытных и промышленных установках различного остаточного сырья из разных географических районов с содержанием всевозможных примесей (металлов, серы, азота, кокса по Конрадсону, асфальтенов и т. д.) в широких пределах. Перечень включал в том числе и наиболее трудное для переработки, очень тяжелое, малоценное углеводородное сырьё.

Опытные установки *Lummus* использовались при осуществлении множества программ по подготовке проектных данных для различных потенциальных заказчиков

<sup>1</sup> В 2005 г. компания вернулась к своему прежнему наименованию — *Chevron*. — *Примеч. отв. ред.*

и правительства США. Кроме малых испытательных автоклавов, имелись три опытные установки с кипящим слоем, работавшие в непрерывном режиме. На опытно-исследовательских мощностях *Lummus* перерабатывались остатки многих сортов нефтей из месторождений Ближнего Востока, Мексики, Венесуэлы, Западной Канады, Юго-Восточной Азии, России и США, угольные экстракты селективной очистки, тяжелые битуминозные и сланцевые нефти.

Первой задачей по окончании разработки процесса *H-Oil* была переработка битумов Атабаски для компании *Cities Service Athabasca* (сейчас — *Syncrude Canada*). Переработке атабаскских битумов были посвящены многие программы, осуществлявшиеся с 1957 по 1972 г. В 1970–1980-х гг. *Lummus* тоже провела ряд пробных работ по переработке битумного сырья для *Syncrude*.

В начале 1990-х гг. была осуществлена обширная испытательная программа для *Alberta Oil Sands Technology Research Administration (AOSTRA)*, целью которой была демонстрация технологии глубокого превращения *Lummus (LC-Fining)* на атабаскских битумах и остатках тяжелой нефти месторождений Альберты. В ходе этой работы осуществлялись всестороннее исследование и пробная эксплуатация интегрированной установки гидроочистки в условиях, которые можно было бы применить в промышленном масштабе.

В 1990 г. на исследовательских мощностях *Lummus* была проведена 70-суточная пробная переработка вакуумных остатков тяжелой аравийской нефти. Целью испытаний была разработка проекта промышленной установки *LC-Fining* для компании *AGIP Petroli Raffineria di Milazzo's (RAM)*. В ходе работы осуществлялась серия испытательных программ при различных рабочих условиях с применением всевозможных разбавителей сырья. Главной целью пробной переработки было выявление рабочих условий в реакторе и разбавителей, позволяющих получить максимальную глубину превращения, что отвечало бы задаче достижения требований технических условий *RAM* на малосернистое котельное топливо. Промышленная установка, введенная в строй в сентябре 1998 г., имела коэффициент пребывания в эксплуатации более 96% и производила стабильное котельное топливо с содержанием серы 1 %масс.

В 1995 г. на пробной установке *Lummus* перерабатывались вакуумные остатки российской нефти, поставляемой *Slovnaft* для своего НПЗ в Братиславе (Словакия); глубина превращения составляла от 60 до 88 %об. При высокой глубине превращения применялись ароматический растворитель (ТГ) и высокоактивный катализатор обессеривания, замедляющий образование осадка. В отношении ограничения скорости образования осадков, глубины гидрообессеривания и удаления углеродного остатка этот катализатор превосходил ранее испытанный стандартный катализатор *LC-Fining*. Целью пробной переработки было получение данных о выходе и качестве продуктов, которые предстояло заложить в проект промышленной установки *LC-Fining* и в гарантии для *Slovnaft*. Установка *Slovnaft* аналогична установке *RAM* и успешно работает с 2000 г.

В 2000 г. *Lummus* и *Chevron* объединились для совместной разработки и поставок технологий переработки остатков обеих компаний, в том числе процесса *LC-Fining*, под именем *Chevron Lummus Global*.

В 1999 и 2000 гг. в целях поддержки разработки проектов промышленных установок *LC-Fining* для компаний *Shell Canada* и *Petro-Canada* были проведены два испытания на опытных установках *CLG*. В ходе работ, проводимых для *Shell Canada*, была испытана интегрированная установка гидроочистки широкой дистиллятной фракции в неподвижном слое. Кроме того, проводились автономные испытания в целях имитации ин-

гибирующего эффекта сероводорода и аммиака, проявление которого ожидалось при промышленной эксплуатации.

В рамках соглашения о сотрудничестве *CLG* и *AGIP Petroli* провели на опытной установке *LC-Fining* в исследовательском центре *AGIP* несколько пробных испытаний для программ оптимизации и усовершенствования процесса и подбора катализатора. Тесты проводились в интересах *RAM*, *Shell Canada* и *Petro-Canada*. Долгосрочными целями этой совместной работы являются пополнение базы данных, дальнейшее уточнение зависимостей и моделей, испытание новых схем процесса (например, межреакторного сепаратора), оптимизация объема ароматического разбавителя и места его введения, а также дальнейший отбор и оценка новых катализаторов превращения остаточного сырья.

В исследовательском центре *Chevron* в Ричмонде, штат Калифорния, *CLG* построила и продолжает возводить несколько малых опытных установок для поддержки технологий переработки остаточного сырья — обессеривания атмосферных и вакуумных остатков, реактора с оперативной заменой катализатора (*OCR*), реактора восходящего потока (*UFR*) и *LC-Fining*.

## ХИМИЯ ПРОЦЕССА

Гидрокрекинг остатков осуществляется при сравнительно высоких температурах и давлениях в присутствии водорода и катализатора, чтобы гидрировать продукты и исключить полимеризацию свободных радикалов по мере протекания реакций крекинга. Катализатор состоит из осажденной на алюмооксидной подложке комбинации металлов, промотирующих гидрирование (например, кобальта и молибдена или никеля и молибдена).

Важнейшими реакциями, происходящими при гидрокрекинге остатков, являются термический крекинг до более легких продуктов и каталитическое удаление примесей из сырья. Для этих реакций обычно необходимы рабочие температуры от 750 до 850 °F (400–454 °C), парциальное давление водорода от 1100 до 2200 фунт/дюйм<sup>2</sup> (77–154 кг/см<sup>2</sup>) и объемные скорости от 0,1 до 0,8 ч<sup>-1</sup>.

Углеводороды, присутствующие в сырье, относятся к маслам, смолам и асфальтенам. Типичное остаточное сырьё может содержать около 20% масел, 65% смол и 15% асфальтенов. Асфальтены — высокомолекулярные компоненты остаточного сырья, содержащие большие количества серы, азота, углеродного остатка и высококонденсированных ПАУ.

Азот, как правило, удалить значительно труднее, чем серу. Некоторые азотсодержащие соединения в реакциях крекинга преобразуют просто в низкокипящие соединения азота, а не в NH<sub>3</sub>.

Больше всего металлов (V и Ni) содержится в асфальтенах; некоторое их количество есть и в смолах. Масляная фракция практически не содержит металлов. Металлы удаляются в виде сульфидов. В отличие от серы и азота, которые превращаются и отводятся в виде H<sub>2</sub>S и NH<sub>3</sub>, удаляемые ванадий и никель адсорбируются катализатором. Они перекрывают поры катализатора, что приводит к его деактивации.

Если вакуумные остатки установки *LC-Fining* подаются на установку коксования, то превращение углеродного остатка приобретает экономический интерес. Подача на коксование сырья с меньшим содержанием углеродного остатка означает меньший выход кокса, а значит больший выход жидких фракций, которые можно преобразовать в транспортные топлива. Другой вариант снижения выхода кокса на установке коксования — максимальное превращение нефтяного пека на установке гидрокрекинга *LC-Fining*.



### Факторы, ограничивающие глубину превращения остатков

Существует множество факторов, влияющих на скорость образования осадка и, следовательно, на работоспособность реактора и глубину превращения остатков. К ним, в частности, относятся:

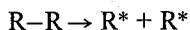
- содержание асфальтенов в остатках;
- активность углеродного остатка;
- жесткость температурных условий;
- тип и активность катализатора;
- парциальное давление водорода;
- тип и объем разбавителей;
- содержание смолы в остатках;
- температура в реакторе.

Наибольшее влияние оказывают первые шесть факторов. Испытания на опытных установках показали, что скорость образования осадка прямо пропорциональна содержанию асфальтенов в остатках и обратно пропорциональна активности углеродного остатка.

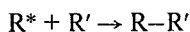
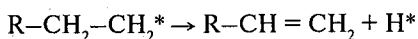
### Образование предшественников кокса — органических осадков

Точную природу и происхождение предшественников кокса часто не удается выяснить. Однако механизм образования осадка (предшественника кокса) в процессах гидрокрекинга и гидрирования с участием реакций термического крекинга, таких как *LC-Fining*, обычно обуславливается следующими реакциями:

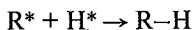
1. Термический крекинг — образование свободных радикалов:



2. Реакция свободных радикалов с образованием олефинов или асфальтенов:



3. Связывание свободных радикалов путем гидрирования:



Свободные радикалы образуются в реакциях термического крекинга при повышенных температурах благодаря разрыву углерод-углеродных связей. В присутствии катализатора они могут реагировать с водородом, образуя стабильные продукты. Эта реакция является преобладающей в процессе *LC-Fining*, в котором всегда поддерживается высокое парциальное давление водорода. Если не поддерживать необходимые условия, свободные радикалы могут сочетаться друг с другом, образуя другие, более тяжелые виды. Цепная реакция может продолжаться до тех пор, пока не образуется нерастворимое вещество очень большой молекулярной массы (осадок). При повышении температуры в целях увеличения глубины превращения скорость образования свободных радикалов, а значит и предшественников кокса, может возрасти, что приведет к разделению фаз и потенциальной нестабильности в реакторе, если предел растворимости будет превышен.

## Методы ограничения концентрации предшественников кокса (органических осадков)

Ограничить концентрацию предшественников кокса (органических осадков) можно тремя способами: 1) свести к минимуму или полностью исключить их образование, применяя очень активный катализатор или повысив до предела парциальное давление водорода; 2) поддерживать их в растворенном состоянии путем добавления ароматических растворителей и/или 3) удалять их из системы.

Катализатор, применяемый в процессе *LC-Fining*, обладает отличной способностью ограничивать образование предшественников кокса. Применение ароматических растворителей в рамках данного процесса также признано успешным.

Непрерывное физическое удаление предшественников кокса (фильтрацией, центрифугированием и т. д.) из контура реактора можно осуществлять рециркуляцией нижнего продукта и улавливанием предшественников кокса из возвращаемого потока. Этот метод был испытан на опытной установке и запатентован *Lummus* для применения в процессе *LC-Fining* при большой глубине превращения.

## Деактивизация катализатора

Скорость, с которой катализатор теряет активность при гидрокрекинге остаточного сырья, является сложной функцией многих параметров, которые можно подразделить на три различных класса. Первый состоит из физических и химических свойств перерабатываемого сырья; второй имеет отношение к свойствам самого катализатора. Третий класс составляют рабочие условия, применяемые для достижения целевых глубин превращения и обессеривания (температура, объемная скорость, парциальное давление водорода и т. д.).

К важнейшей причине деактивизации катализатора относится отложение металлов и кокса. Параллельно реакции обессеривания (десульфуризации) остатков протекает и реакция их деметаллизации. Содержание никеля и ванадия в продуктах крекинга остатков заметно ниже, чем в сырье. Эти металлы накапливаются на поверхности катализатора, вызывая его деактивизацию. Было высказано предположение, что органометаллические соединения попросту блокируют внешнюю поверхность активного компонента катализатора.

На скорость отложения кокса на катализаторе влияют свойства сырья и глубина превращения. Скорость отложения кокса высока при всех режимах работы и изменяется от 10 %масс. при низкотемпературной гидродесульфуризации атмосферных остатков до более чем 40 %масс. при высокой глубине превращения вакуумных остатков.

Скорость реакции гидрокрекинга напрямую зависит от дисперсности катализатора. Установлено, что катализатор с диаметром частиц 1/32 дюйма работает лучше, чем тот, у которого этот показатель составляет 1/16 дюйма.

## РЕАКТОР *LC-FINING*

На рис. 8.7.1 показана схема реактора кипящего слоя установки *LC-Fining*. Свежее сырьё и водород поступают в основание реактора и движутся вверх через слой катализатора, в котором происходят реакции гидродесульфуризации, крекинга и гидрирования. Часть продукта возвращается вниз установленным в основании реактора рециркуляционным насосом. Тем самым создается поток, поддерживающий частицы катализатора в состоянии «кипения». Уровень катализатора отслеживается радиоактивными плотно-

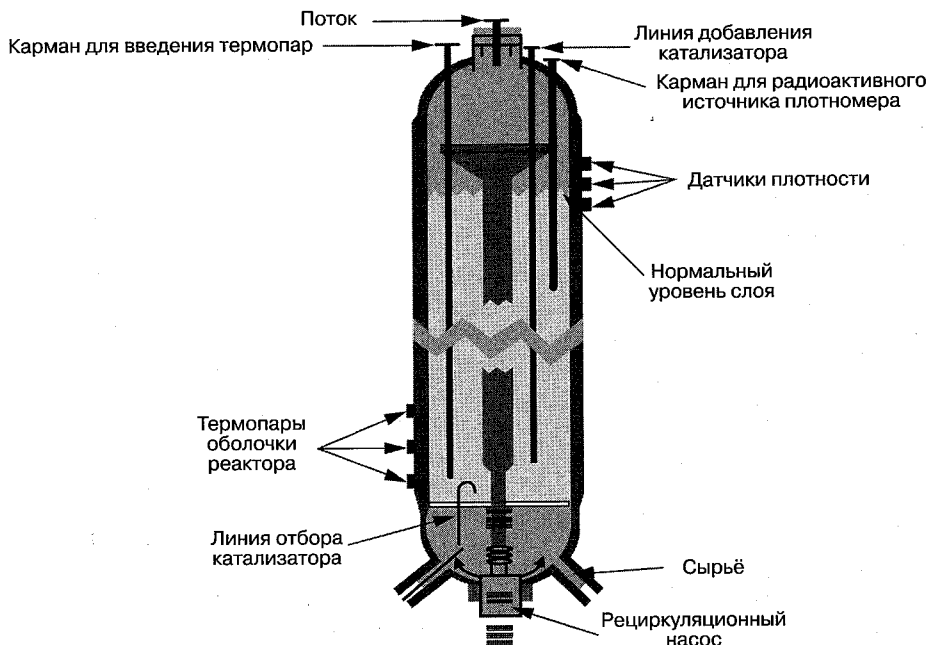


Рис. 8.7.1. Реактор LC-Fining

мерами, источник которых находится внутри реактора, а датчики расположены снаружи. За температурой следят термопары, установленные внутри реактора и снаружи на корпусе. Работа слоя непрерывно контролируется датчиками плотности и температуры, подтверждающими правильное распределение газа и жидкости в слое. При отклонениях температуры за нормативные пределы, что может свидетельствовать о неправильном распределении, распределенная система управления (PCY) включает сигналы тревоги или — при необходимости — инициирует автоматическое отключение подогревателей, подачи водорода и/или секции реактора.

Катализатор добавляется и отбирается во время работы реактора. Реакторы могут быть соединены в ступени, когда продукт первого реактора поступает во второй и, при необходимости, в третий. Выходящий из последнего реактора продукт поступает в горячий сепаратор высокого давления.

## ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ПРОЦЕССА LC-FINING

### Описание процесса

На рис. 8.7.2 показана упрощенная технологическая схема установки LC-Fining с интегрированным реактором гидроочистки в неподвижном слое.

Сырьё и водород подогреваются по отдельности, смешиваются, поступают в реактор гидрокрекинга и движутся вверх через слой катализатора. Под влиянием факторов времени, температуры и парциального давления водорода в присутствии катализатора сырьё крекируется и гидрируется с образованием более легких и качественных продуктов. Часть жидкости из сборника сверху реактора возвращается вниз через центральный



стояк рециркуляционным насосом, установленным в основании реактора. Этот поток придает частицам катализатора скорость, необходимую для поддержания его в «кипящем» состоянии, и способствует поддержанию температуры в реакторе на постоянном уровне.

Реакции гидрокрекинга экзотермичны, что обуславливает разность температур на входе и выходе реактора. Однако вследствие эффекта перемешивания, создаваемого рециркулирующей жидкостью, реактор работает практически в изотермических условиях. Периодически осуществляется добавление и отбор катализатора, чтобы поддерживать его равновесную активность без прерывания работы установки.

Продукты реакции поступают в горячий сепаратор высокого давления. Прежде чем пар сепаратора поступит в теплообменник и ступени удаления конденсата и очистки, его давление снижают. Обработка циркулирующего газа при низком давлении дает значительную экономию капитальных затрат по сравнению с обычной системой очистки газа под высоким давлением.

Возвращаемая часть жидкости, после отделения от нее продукта в отгонной колонне, прокачивается через ступень удаления предшественников кокса, где от нее физическими методами, например центрифугированием, отделяются малые количества нерастворимых тяжелых углеводородов или углеродистых твердых частиц. Затем очищенная жидкость поступает во всасывающую емкость насоса подачи сырья. Чистый верхний продукт отгонной колонны направляется на фракционирование; чистый нижний продукт поступает в вакуумную колонну.

Газообразный поток реактора *LC-Fining* вместе с дистиллятом, отобранном из верхнего продукта колонны отгонки тяжелого сырья, с непереработанным газойлем, извлеченным в колонне предварительного фракционирования перед установкой *LC-Fining*, а также с вакуумным газойлем, полученным в вакуумной колонне установки *LC-Fining*, поступает в интегрированный реактор гидроочистки и гидрокрекинга широких фракций в неподвижном слое, расположенный непосредственно за последним реактором «кипящего» слоя. Температура на входе в первый слой регулируется изменением количества теплоты, отбираемого от парообразного продукта реактора *LC-Fining*, а температура жидкости — сочетанием водородного и жидкостного охлаждения. Поток из реакторов гидроочистки разделяется на пар и тяжелую жидкость, которая направляется в колонну фракционирования гидроочищенного дистиллята. Пар обрабатывается аминовым раствором, очищается на установке *PSA* или установке мембранного разделения, компримируется и возвращается в реакторы *LC-Fining*.

Процесс *LC-Fining* с высокой глубиной превращения (более 80%) отличается от базового рециркуляцией нижнего продукта. Рециркулирующая жидкость после снятия давления проходит через отгонную колонну, где от нее отделяется соответствующая фракция для возврата в реактор. Таким способом можно контролировать концентрацию остатков в реакторе, а значит и номенклатуру продуктов реакции.

## ПРЕИМУЩЕСТВА ТЕХНОЛОГИИ *LC-FINING*

Усовершенствования в технологии гидропревращения остатков *LC-Fining* существенно снизили капитальные затраты и расширили пределы глубины процесса. В число этих улучшений входят:

- системы очистки  $H_2$ ;
- пониженные скорости рециркуляции технологического газа;
- интегрированный реактор гидроочистки и гидрокрекинга;

- межреакторный сепаратор;
- модифицированный рециркуляционный поддон;
- рециркуляция вакуумных остатков;
- распределитель сырья;
- распределитель сырья улучшенной конструкции.

### Системы очистки $H_2$

Одно из ключевых направлений в оптимизации процесса привело к появлению системы очистки  $H_2$ . В первых проектах (*Amoco*) применялась система очистки регенерированным абсорбционным маслом; максимально достигаемая чистота составляла 82%. В 1984 г. *Lummus* разработала и запатентовала систему очистки низкого давления, которая с тех пор стала применяться во всех промышленных установках. Давление газа, выходящего из последнего реактора, сразу же снижают, после чего газ охлаждается при низком давлении и очищается на установке *PSA*. При этом достигается высокая чистота водорода, превышающая 97 %об. В результате скорость подачи газа была снижена на величину от 50 до 60%, а проектное давление в реакторе — на 10%, с сохранением требуемого парциального давления водорода. Эти изменения, с учетом замены 12 единиц оборудования высокого давления (в том числе теплообменников и барабанов высокого давления, масляных и аминовых абсорберов высокого давления и насосов для циркуляции абсорбционного масла, аминового раствора и промывочной воды) на оборудование низкого давления, существенно снизили капитальные затраты на установку *LC-Fining*. Единственный недостаток схемы очистки  $H_2$  при низком давлении (то есть с использованием установки *PSA*) — это то, что циркулирующий газ приходится снова компримировать до давления в реакторе, на что затрачивается от 25 до 30% общей потребляемой энергии.

В 1998 г. была осуществлена пробная очистка циркулирующего газа в мембранной установке, на которой была достигнута примерно та же чистота водорода, что и на установке *PSA*. Показатели снижения давления в реакторе и скорости циркуляции также почти совпадали, но очищенный газ в мембранной установке получался при более высоком давлении. Для его компримирования оказалось достаточно одной ступени сжатия в отличие от двух ступеней, требуемых после очистки на установке *PSA*. В результате мощность, расходуемая на сжатие газа, снижалась на 20%. Кроме того, учет текущих цен на оборудование высокого давления обнаруживал заметное сокращение капитальных затрат на установку.

### Пониженные скорости циркуляции технологического газа

Высокая чистота циркулирующего газа позволяет обеспечить необходимое парциальное давление водорода при существенно меньших скоростях циркуляции. Снижение скорости циркуляции дает существенные преимущества. Так, значительно уменьшаются не только капитальные затраты на подогрев, охлаждение, очистку и компримирование циркулирующего водорода, но и расход газа на единицу сечения реактора (то есть удельный расход), а значит и объемная доля газа в реакторе. При этом увеличивается время пребывания жидкости в реакторе и уменьшается объем реактора, необходимый для достижения целевой глубины превращения и удаления примесей. И наоборот, закладывая в проект максимально допустимый расход газа на единицу сечения при данном диаметре реактора, можно значительно увеличить пропускную способность установки *LC-Fining*.

Уменьшение скорости циркуляции газа улучшает работу реактора в целом, так как в результате снижения расхода газа на единицу сечения и объемной доли газа в реакторе в последнем усиливается внутренняя циркуляция жидкости. Это способствует лучшему смешению жидкости и катализатора, а также предупреждению оседания слоя, образования каналов или нарушения распределения потока. Пониженные скорости циркуляции газа применяются во всех промышленных установках, работающих при соотношении циркулирующего водорода к теоретическому, равном 2,5:3.

### **Интегрированный реактор гидроочистки и гидрокрекинга в неподвижном слое**

В ряде последних конструкций применялся интегрированный реактор гидроочистки и гидрокрекинга в неподвижном слое, расположенный непосредственно после реакторов *LC-Fining*. В такой схеме поток из реакторов *LC-Fining*, дистиллят, извлеченный из верхнего продукта колонны отгонки тяжелого сырья, а также прямогонные атмосферный и вакуумный газойли подаются в реактор гидроочистки и гидрокрекинга широких фракций в неподвижном слое, работающий практически при том же давлении, что и реакторы *LC-Fining*.

Избыточный водород, содержащийся в потоке реакторов *LC-Fining*, используется для гидроочистки дистиллятных фракций. Во второй и третий слои как охладитель подается добавочный водород в количестве, равном его химическому расходу в реакторе. При необходимости рассеяния остаточной теплоты реакции вводится холодная жидкость из сепаратора, расположенного после реактора гидроочистки и гидрокрекинга.

Поток из реактора *LC-Fining* сначала контактирует в промывной колонне с вакуумным газойлем. Это нужно для удаления частиц сырья и катализатора, которые могли быть унесены из реактора *LC-Fining*. Для поддержания активности катализатора десульфуризации и деазотирования в течение цикла в верхнюю часть первого слоя загружают определенное количество катализатора деметаллизации, который удаляет из гидроочищенного сырья металлы и углеродный остаток. Унос остатков минимизируется дополнительным уравнильным барабаном и резервным (то есть избыточным) сепаратором перед реактором и системой контроля уровня в промывной колонне.

Интеграция реактора гидроочистки в неподвижном слое в реакторную систему *LC-Fining* снижает число единиц оборудования высокого давления с 14 (для автономной установки гидроочистки) до 6. Кроме того, исключается необходимость дополнительного компримирования циркулирующего газа, так как для гидроочистки прямогонного дистиллята и дистиллятных фракций *LC-Fining* используется избыточный водород потока реактора *LC-Fining*. В результате капитальные затраты значительно сокращаются по сравнению с вариантом автономной установки гидроочистки.

### **Межреакторный сепаратор**

В недавно предложенных схемах процесса предусматривается применение межреакторного сепаратора, позволяющего достигать большего расхода жидкости при данном сечении реактора. Удельный поток газа через последующие реакторы снижается путем распределения газа между реакторными ступенями и направления выходящего из них газа в сепаратор потока из конечного реактора. В этой схеме газ через реакторные ступени проходит параллельно, а жидкость — последовательно. В обычной схеме поток предыдущего реактора смешивается с добавочным и охлаждающим газом и весь газ поступает

в последующий реактор. Таким образом, появляется возможность перерабатывать значительно больше сырья при данном сечении реактора.

Уменьшение подачи отогнанного сырья в реактор второй ступени и соответствующее увеличение концентрации остатков позволяют уменьшить объем реактора при данных пропускной способности и глубине превращения, в то время как парциальное давление водорода на последней ступени можно увеличить, чтобы снизить скорость добавления катализатора или рабочее либо проектное реакторное давление. Что более важно, снижение доли парафинистых бензиновых и легких дистиллятных фракций в более глубоко переработанной жидкости третьей ступени уменьшает скорость образования осадка при данной глубине превращения. Благодаря изменению состава жидкости можно увеличить предельную глубину превращения остатков.

### Сборник рециркулята

На установках *LC-Fining* компаний *Amoco* в 1986 г. и *Syncrude* в 1988 г. был внедрен модифицированный сборник рециркулята двухступенчатой конструкции, что позволило повысить глубину превращения в реакторе и уменьшить число отказов, связанных с рециркуляционной системой разрыхления слоя. При такой конструкции в сборнике и над ним образуется более спокойная зона и рециркулирующая жидкость увлекает меньше пузырьков газа, что способствует уменьшению объемной доли газа в реакторе. После внедрения этого новшества на установке *LC-Fining* компании *Syncrude* глубина превращения повысилась примерно на 4% при тех же рабочих условиях в реакторе.

Впоследствии *Amoco* и *Syncrude* при участии *Lummus* разработали сборник новой конструкции, добиваясь возможности работы с высокой пропускной способностью и скоростью циркуляции технологического газа. После монтажа в 1996 г. поддона новой конструкции установка компании *Syncrude* при том же удельном расходе газа на входе могла перерабатывать 58 000 барр./сут (при проектной пропускной способности 40 000 барр./сут) гудрона тяжелой атакасской нефти с нижней границей кипения 650 °F (343 °C) при глубине превращения фракций с нижней границей кипения 975 °F (524 °C) от 57 до 58 %об. Таким образом, поддон новой конструкции дал увеличение глубины превращения на 2–3 %об.

### Распределитель сырья

На основании работ по моделированию холодного течения, выполненных в *Amoco* в 1985–1986 гг., был разработан распределитель сырья для реакторов *LC-Fining*. Он обеспечивает лучшее смешивание сырья, газа и рециркулирующей жидкости и улучшает распределение жидкости и газа по колпачкам решетки.

### Конструкция распределителя сырья

В реакторе применяется решетчатый распределитель колпачкового типа с подающими стаканами, имеющими шелевидные прорези. Для предотвращения оседания катализатора на днище реактора в случае остановки рециркуляционного насоса стаканы оборудованы клапанами, состоящими из седла и шара. Гнёзда имеют V-образные канавки для слива сырья из реактора.

*Amoco* выполнила большую работу по моделированию холодного течения в распределителе, что привело к оснащению реактора направляющими катализатора. Было установлено, что это уменьшает случаи местного оседания катализатора вблизи стенок, спо-



способствует поддержанию однородной среды в реакторе и увеличивает длительность цикла работы катализатора.

Рассматриваются альтернативные конструкции распределительной решетки, например с расположением по периметру реактора подающих стаканов большего диаметра и/или с другой высотой прорезей, позволяющие увеличить вблизи стенок реактора расход газа и жидкости или только газа.

### Рециркуляция вакуумных остатков без удаления предшественников кокса

Проведение широкомасштабных испытаний на опытной установке показало, что рециркуляция вакуумных остатков благоприятствует:

- увеличению глубины превращения остатков;
- уменьшению расхода водорода;
- увеличению выхода вакуумных газойлей;
- уменьшению выхода легких фракций (газов  $C_1-C_3$ );
- увеличению производительности установки при заданных глубине превращения и объеме реактора.

Наиболее значимое преимущество рециркуляции вакуумных остатков — увеличение глубины превращения при той же жесткости рабочих условий. При рециркуляции повышается концентрация остатков в реакторах и тем самым увеличивается глубина превращения.

Рециркуляция вакуумных остатков имеет определенные недостатки. Эксплуатирующая компания может предпочесть применению рециркуляции больший выход более легких дистиллятов. Рециркуляция — это, по сути, обратное смешение, и она может повысить содержание примесей в продукте. В смысле контроля осадка рециркуляция вакуумных остатков при повышенных температурах неэффективна, так как скорость образования осадка может быстро возрасти, что затрудняет поддержание слоя в кипящем состоянии.

## ОПЫТ ПРОМЫШЛЕННОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ

В табл. 8.7.1 перечислены установки гидропревращения остатков, в которых применяется технология кипящего слоя *LC-Fining*.

### ГИБКОСТЬ ПРОЦЕССА

Процесс *LC-Fining* обладает хорошей гибкостью к изменениям качества сырья, пропускной способности, качества продукта и жесткости рабочих условий (температура, объемная скорость, глубина превращения и т. д.). Эта гибкость напрямую обусловлена применением технологии кипящего слоя. При росте содержания металлов или серы в сырье качество продукта установки с кипящим слоем поддерживается увеличением расхода катализатора. И наоборот, при улучшении качества сырья расход катализатора снижается.

Компания *BP* использовала эту гибкость процесса для переработки тяжелых высокосернистых вакуумных остатков смеси различных сортов нефти, в том числе «Майя» и «Бачекеро». В то же время ей удалось увеличить глубину превращения вакуумных остатков в дистилляты до 75–80% при полной скорости подачи сырья и до 92% — при пониженной. Проектная глубина составляла 60% при полной скорости подачи.

Таблица 8.7.1. Промышленные установки LC-Fining

Оператор	BP	Syncrude	AGIP	Slonraft	Shell Canada	Petro-Canada
Сырьё	Вакуумные остатки	Битумы Атабаски	Вакуумные остатки	Вакуумные остатки	Гудрон атабаской нефти, вакуумные остатки	Гудрон атабаской нефти, вакуумные остатки
Пропускная способность, барр./сут	75 000	40 000	25 000	23 000	80 000	50 000
Цель процесса	Получение дистиллятов	Получение синтетического сырья	Получение дизельного масла и сырья для FCC	Максимальное производство сырья для FCC	Получение синтетической нефти и ста- бильного тяжелого топлива	Максимальное превращение в дистилляты
Глубина превращения остатков, %об.	75–80	65	65–80	65	77	75
Использование остаточного продукта LC-Fining	Производство малосернистого котельного топлива Производство сырья для установки замедленного коксования	Производство сырья с пони- женным углеродным остатком для установки жидкого коксования	Производство высококачественного малосернистого котельного топлива № 6	Производство высококачественного малосернистого котельного топлива № 6	Производство стабильного тяжелого продукта с умеренным содержанием серы	Производство сырья для установки замедленного коксования
Давление в системе очистки H <sub>2</sub>	Высокое	Низкое	Низкое	Низкое	Низкое	Низкое

Гибкость процесса позволила перерабатывать на первой в мире установке улучшения остатков в кипящем слое, эксплуатируемой *Cities Service Oil Company*, атмосферные остатки, ТГ каталитического крекинга, нижний продукт установки деасфальтизации пропаном и вакуумные остатки.

Установка *Syncrude* первоначально предназначалась для переработки битумов Атаски с нижней границей кипения 500 °F (260 °C), содержащих 55 %масс. вакуумных остатков выше 975 °F (525 °C). Недавно *Syncrude* установила на ней систему предварительного вакуумного фракционирования и в настоящее время перерабатывает смесь атмосферных и вакуумных остатков, содержащую 75 %масс. вакуумных остатков с нижней границей кипения 975 °F (525 °C).

Конструкция установки позволяет эксплуатировать ее с рециркуляцией вакуумных остатков, чтобы увеличить глубину превращения или пропускную способность.

## ТИПИЧНЫЙ ДИАПАЗОН РАБОЧИХ ПАРАМЕТРОВ

Температура в реакторе, °F (°C)	750–840 (400–450)
Давление в реакторе, изб., фунт/дюйм <sup>2</sup> (атм)	1500–3000 (100–200)
Глубина превращения, %об. фракций при $T > 525\text{ °C}$ ( $> 975\text{ °F}$ )	$> 40$ –92
Парциальное давление водорода, абс., фунт/дюйм <sup>2</sup> (атм)	1100–2500 (70–170)
Расход водорода в н. у., фут <sup>3</sup> /барр. (м <sup>3</sup> /м <sup>3</sup> )	700–2000 (120–340)
Глубина десульфуризации, %	60–95
Глубина деметаллизации, %	70–98
Глубина снижения содержания углеродного остатка, %	40–75

## НОМЕНКЛАТУРА СЫРЬЯ

На установках *LC-Fining* перерабатывается широкий ассортимент сырья. Например, установка *BP* перерабатывает множество самых низкокачественных вакуумных остатков, в том числе мексиканской, венесуэльской и ближневосточной нефтей. Плотность сырья ниже 5° по шкале *API*, содержание серы и металлов превышает соответственно 4 %масс. и 400 г/т. В табл. 8.7.2 перечислены основные сорта нефти, переработанные *BP* в Тексас-Сити с 1984 по 1992 г. с получением сырья для установки *LC-Fining*.

Таблица 8.7.2. Основные сорта нефти, переработанные *BP* в Тексас-Сити с 1984 по 1992 г. с получением сырья для установки *LC-Fining*\*

Майя	Менемота	<i>Djeno</i>	Басранская легкая
Хондо	Смесь суэцких нефтей	Аравийская средняя	Басранская тяжелая
Тяжелая Бачекеро	Истмус	Аравийская тяжелая	Куа Ибо
Ллойдминстерская	Легкая нефть Альберты	Кобан	Мерей
Аляскинская	Пилон	Колд-Лейк	Леона
Норт-Слоуп			
Западнотехасская	Лагуана	Пис-Ривер	Кувейтская
Хафджи	<i>BCF-17</i>	Йеменская	Киркукская
Джобо	Тиа Хуана Песадо	Ольмека	

\* Сырьё — смесь вакуумных остатков нефти «Майя» (свыше 40%), венесуэльской, ближневосточной, США (в том числе аляскинской), а также других сортов.

В табл. 8.7.3 показаны эксплуатационные показатели установки ВР.

Таблица 8.7.3. Данные эксплуатации установки ВР

Показатель	Максимальное значение*
Глубина превращения, %	> 80
Глубина удаления серы, %	> 83
Глубина удаления углеродного остатка, %	> 65
Работа в цикле, сут	1095
Доля остатков нефти «Мая», %	43

\* Данные получены в различное время.

## ВЫХОД И КАЧЕСТВО ПРОДУКТА

В табл. 8.7.4 показан выход продуктов установки *LC-Fining* при переработке вакуумных остатков аравийской тяжелой нефти с глубиной превращения 40, 65 и 80%. Все эти значения глубины превращения могут быть достигнуты на одной и той же установке, что свидетельствует о большой гибкости процесса.

Таблица 8.7.4. Типичный выход продуктов установки *LC-Fining*\*

	Глубина превращения, %			
	40	40	65	80
Сырьё:				
плотность, °API		5,4		
содержание серы, %масс.		4,7		
содержание азота, %масс.		0,35		
содержание Ni + V, г/т		189		
углеродный остаток, %масс.		20,8		
Выход продуктов, %об.:				
C <sub>4</sub>	1,07	1,02	1,45	2,21
C <sub>5</sub> —329 °F (165 °C)	5,50	5,20	7,60	12,00
329—698 °F (165—370 °C)	19,18	19,10	31,50	42,80
> 698—1022 °F (370—550 °C)	30,77	31,10	36,96	34,41
> 1022 °F (550 °C)	48,00	48,00	28,00	16,00
всего	104,52	104,32	105,51	107,41
Сера в продукте при T > 1022 °F, %масс.	1,2	1,6	1,6	2,3
Расход водорода в н. у., фут <sup>3</sup> на баррель сырья (м <sup>3</sup> )	942 (26,4)	870 (25)	1239 (35)	1590 (45)

\* Сырьё: вакуумные остатки аравийской тяжелой нефти + ТГ FCC.

Структура выхода и свойства продуктов оцениваются на основании обобщенных зависимостей, выведенных из опытных и промышленных данных. Типичные свойства продуктов для глубины превращения 65%об. показаны в табл. 8.7.5.

Таблица 8.7.5. Свойства продуктов установки *LC-Fining*

	Сырьё — остатки аравийской тяжелой нефти, глубина превращения 65 %об.			
	C <sub>5</sub> —329	329—698	698—1022	> 1022
Интервал кипения, °F				
%масс. от сырья	5,27	26,50	33,71	28,25
%об. от сырья	7,60	31,50	36,95	28,00
Плотность, °API	61,2	31,2	19,0	4,6
Содержание серы, %масс.	0,01	0,11	0,53	1,6
Содержание азота, %масс.	0,02	0,08	0,19	0,45
Анилиновая точка, °F (°C)	—	122 (50)	163 (73)	—
Цетановый индекс	—	41	—	—
Углеродный остаток, %масс.	—	—	—	26,3
Содержание металлов, г/т:				
ванадий	—	—	—	48
никель	—	—	—	26
Вязкость, сСт при 74 °F (23 °C)	—	4,6	—	—
210 °F (99 °C)	—	1,2	7,8	—
300 °F (149 °C)	—	—	3,1	70
350 °F (177 °C)	—	—	—	30
Содержание асфальтенов, %масс.	—	—	—	9,3

## КАТАЛИЗАТОРЫ

Существует ряд катализаторов для установок *LC-Fining*. Первое поколение промышленных катализаторов при приемлемом уровне образования осадков обладало достаточной активностью гидродеметаллизации и гидроdesульфуризации. Они были менее дорогостоящими, чем более поздние, улучшенные катализаторы для удаления примесей и контроля образования осадков. Для производства малосернистых котельных топлив (из вакуумных остатков), содержащих не более 1 %масс. серы и не более 0,15 %масс. осадков (для стабильности в трубопроводах), необходимы катализаторы нового поколения. К другим требованиям, предъявляемым к катализаторам *LC-Fining*, относятся поддержание улучшенной работоспособности и стабильной работы реактора при высоких температурах и большой глубине превращения остатков.

Катализаторы гидропревращения остатков изготавливаются в виде небольших (диаметром от 1/32 до 1/8 дюйма) прессованных алюмооксидных гранул цилиндрической формы. Гранулы насыщаются металлами (Co, Ni, Mo, W и другими патентованными материалами), обладающими высокой активностью гидрирования, деметаллизации, обессеривания и ограничения образования осадков. Процессы производства катализаторов рассчитаны на управление такими их физическими и механическими свойствами, как размеры (длина и диаметр гранул), стойкость к истиранию, дроблению, поровый объем и эффективная площадь поверхности. На каталитические характеристики влияют свойства активных центров, дисперсность и распределение активаторов и промоторов.

Важнейшим фактором поведения катализаторов превращения остатков является распределение поровых размеров. Размеры пор должны быть достаточно большими, чтобы в них могли проникать крупные молекулы асфальтенов остатков. Однако здесь нужно учитывать то обстоятельство, что с увеличением размеров пор уменьшается площадь их поверхности и снижается активность гидрирования. Диффузия крупных молекул так-

же затрудняется закупориванием устьев пор вследствие отложения кокса и нарастания сульфидов ванадия и никеля, удаляемых из остаточного сырья. Сульфиды металлов образуются вследствие окислительной функции катализатора в среде реактора *LC-Fining* (реакций сульфирования серой тяжелых остатков и т. д.).

Катализаторы также оптимизируются для выполнения специфических задач, таких как удаление металлов, серы, углеродного остатка и достижение большой глубины превращения, при одновременном ограничении содержания органических осадков в продукте. Комплект, разработанный *BP* для ее установки *LC-Fining* в Тексас-Сити, предусматривает применение патентованного катализатора деметаллизации в первом реакторе и высокоактивного никель-молибденового катализатора десульфуризации — во втором и третьем реакторах.

Одна из ключевых особенностей процесса *LC-Fining* — противоточное добавление катализатора для оптимизации его использования. Свежий катализатор вводится в третий реактор, затем отбирается из него и вводится во второй реактор. Его можно использовать и в третий раз, выведя из второго реактора и добавив в первый. Каскадирование катализатора улучшает суммарную кинетику реакций и способствует более рациональному его использованию, если исходить из концентрации металлов в отработанном катализаторе, отбираемом из первой ступени. Такой способ добавления и отбора имеет дополнительное преимущество, которое выражается в том, что основная часть превращения протекает при наиболее активном состоянии катализатора. Это уменьшает образование осадка в последнем реакторе и позволяет расширить границы работоспособности реактора и глубины превращения.

## КАПИТАЛЬНЫЕ ЗАТРАТЫ

Процесс *LC-Fining* обладает несколькими неотъемлемыми преимуществами перед другими процессами гидрирования остатков. К ним относятся:

- очень высокая глубина превращения;
- низкие капитальные затраты;
- меньшие эксплуатационные затраты;
- меньшие потери водорода;
- более эффективное улавливание водорода и утилизация тепла;
- меньшие затраты на обслуживание.

Значительная часть затрат на установку гидрирования связана со скоростью циркуляции газа: чем она больше, тем выше затраты на компрессоры, трубопроводную обвязку, печи-подогреватели, теплообменники и сепараторы. Благодаря низкой общей скорости циркуляции водорода и улавливанию его в патентованной системе низкого давления капитальные затраты на процесс *LC-Fining* ниже, чем на любой другой промышленный процесс гидрирования остатков. Система улавливания низкого давления экономит от 8 до 10% капитальных затрат на установку, что в денежном выражении составляет, в зависимости от производительности установки, от 10 до 30 млн долл. или более. Благодаря низкой скорости циркуляции водорода также снижаются его потери.

Интеграция реактора гидроочистки и гидрокрекинга в установку *LC-Fining* может сэкономить до 40% затрат на установку гидроочистки.

В зависимости от свойств сырья, жесткости рабочих условий, требований к продуктам и целей переработки типичная величина капитальных затрат в пределах границ установки *LC-Fining* составляет от 2000 до 5000 долл. на баррель перерабатываемого за сутки сырья.

**Часть IX**

**ИЗОМЕРИЗАЦИЯ**



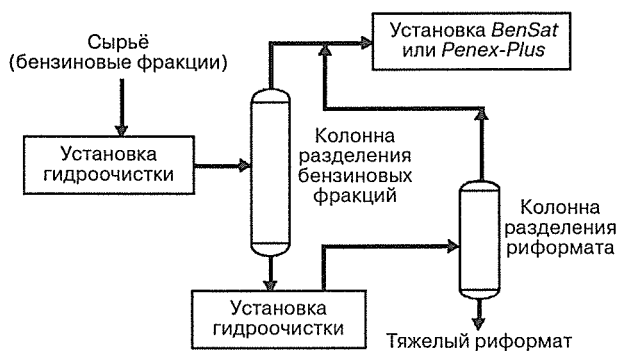


## ПРОЦЕСС *BENSAT* КОМПАНИИ *UOP*

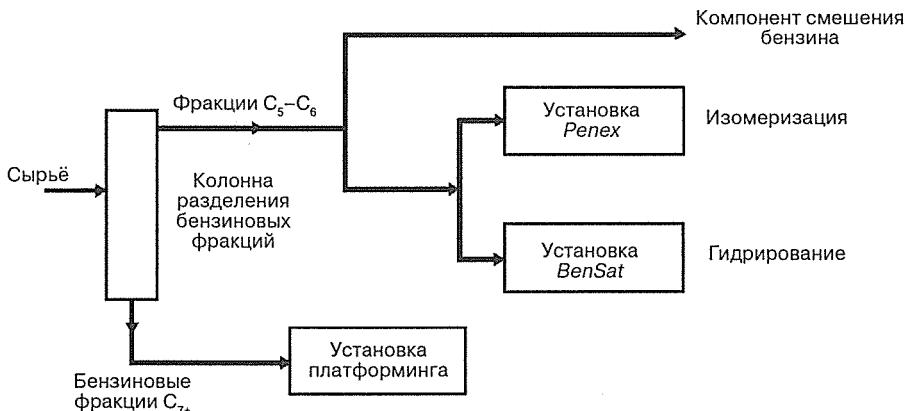
*Des Plaines, Illinois*

Переход на реформулированный бензин с регламентированным предельным содержанием бензола вынудил многих производителей принять меры по снижению содержания этого вещества в своих бензиновых продуктах. Главный источник бензола на большинстве НПЗ — установка каталитического риформинга. Риформат дает от 50 до 75% бензола в бензинах.

Меры, о которых шла выше речь, — это предварительное отделение бензола и его предшественников в колонне разделения бензиновых фракций до риформинга, выделение бензола в колонне разделения риформата после риформинга или сочетание обоих этих способов (рис. 9.1.1). Затем из бензолсодержащего продукта путем экстракции, алкилирования, изомеризации или гидрирования удаляется бензол (рис. 9.1.2 и 9.1.3).



**Рис. 9.1.1.** Фракционирование для снижения содержания бензола



**Рис. 9.1.2.** Варианты фракционирования до риформинга

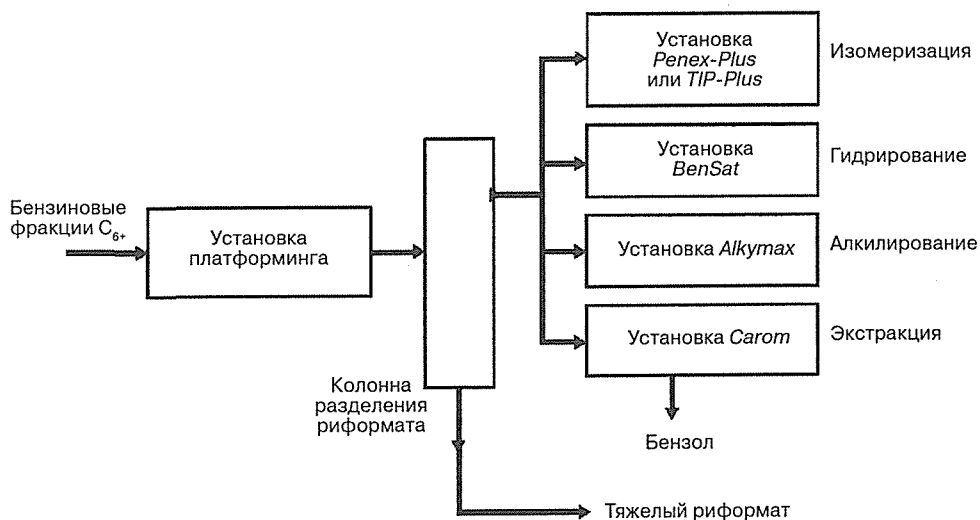


Рис. 9.1.3. Варианты фракционирования после риформинга

Если есть рынок сбыта, бензолсодержащий продукт можно перерабатывать на установке экстракции и получать бензол для процессов нефтехимии. При наличии пропилена — например, поступающего с установки каталитического крекинга (*FCC*), эффективным вариантом может быть также алкилирование бензола. Возможна также переработка бензолсодержащего продукта на установке, гидрирующей бензол, и повышение октанового числа на установке изомеризации парафинов до более высокооктановых смесей. Гидрирование на автономной установке представляет собой простой, низкзатратный вариант.

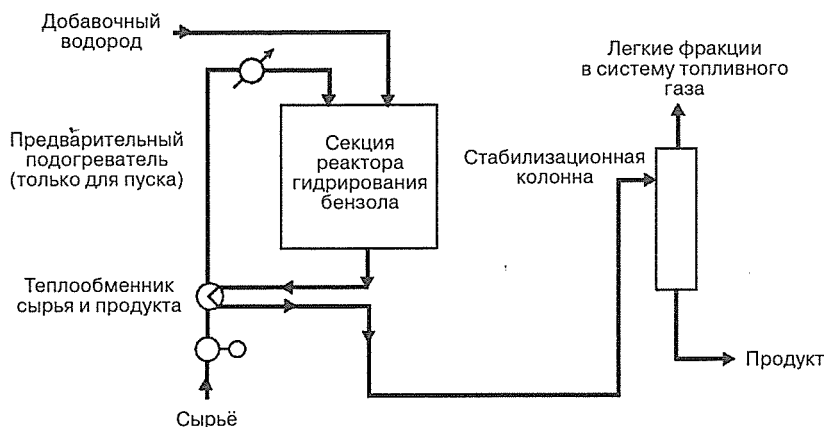
## ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА

Процесс *BenSat* компании *UOP* был разработан для переработки продуктов  $C_5$ – $C_6$  с высоким содержанием бензола. Так как почти весь бензол гидрируется на неподвижном слое катализатора до циклогексана, заметных побочных реакций не присутствует. Условия процесса умеренные; требуется лишь небольшой избыток водорода по сравнению со стехиометрическим количеством. Тепло, получаемое при реакции гидрирования бензола, контролируется в целях ограничения перепада температур в реакторе. Объемный выход продукта превышает 100% из-за объемного расширения бензола при гидрировании и отсутствия потерь, связанных с крекингом до легких фракций.

Вследствие превращения высокооктанового бензола в низкооктановый циклогексан продукт имеет меньшее октановое число, чем сырьё. Октановое число можно увеличить дальнейшей переработкой продукта *BenSat* на установке изомеризации, например установке *Penex* (см. главу 9.3).

## ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ПРОЦЕССА

Технологическая схема процесса *BenSat* показана на рис. 9.1.4. Жидкое сырьё поступает сначала в теплообменник, где подогревается потоком из реактора, а затем в предварительный подогреватель, который задействуется только при пуске установки. В дальней-

Рис. 9.1.4. Технологическая схема процесса *BenSat*

шем сырьё подогревается только в теплообменнике за счет теплоты реакции. Добавочный водород смешивается с жидким сырьем, и смесь направляется в реактор. Продукт реактора отдает тепло сырью и поступает в стабилизационную колонну, где удаляются легкие фракции.

## КАТАЛИЗАТОР И ХИМИЯ ПРОЦЕССА

Гидрирование бензола — широко распространенный способ получения циклогексана. Для гидрирования одного моля бензола необходимо три моля водорода. Реакция гидрирования сильно экзотермична: теплота реакции составляет 1100 БТЕ на фунт гидрируемого бензола. Так как на равновесие между бензолом и циклогексаном сильно влияют температура и давление, условия реакции должны тщательно контролироваться.

В процессе *BenSat* применяется промышленно проверенный катализатор на благородных металлах, многие годы использовавшийся для получения циклогексана для нефтехимических производств. Катализатор действует селективно и без сколько-нибудь заметных побочных реакций. Так как крекинга нет, существенного коксообразования, способного снизить активность катализатора, не происходит. Активность могут снизить серосодержащие примеси в сырье, но ненадолго: после удаления серы активность катализатора восстанавливается.

## ТРЕБОВАНИЯ К СЫРЬЮ

Легкие прямогонные бензиновые фракции должны быть гидроочищены для удаления серы. Легкие риформаты обычно содержат очень мало серы, поэтому для них гидроочистка может не потребоваться. Гидрированию в реакторе подвергаются также олефины и более тяжелые ароматические компоненты, например толуол. В табл. 9.1.1 показан типичный состав сырья. Добавочный водород может быть любой приемлемой чистоты; обычно он поступает от установки каталитического риформинга.

## ОПЫТ ПРОМЫШЛЕННОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ

Капитальные затраты на установку с пропускной способностью 10 000 барр./сут, перерабатывающую легкий риформат с содержанием 20 %об. бензола, составляют 5,6 млн долл.

Таблица 9.1.1. Типичный состав сырья, %об.

Компонент	Легкие прямогонные бензиновые фракции	Легкий риформат	
		Легкие фракции	Средние фракции
Парафины C <sub>5</sub>	28	29	0
Нафтенy C <sub>5</sub>	4	0	0
Парафины C <sub>6</sub>	35	34	47
Нафтенy C <sub>6</sub>	17	3	3
Компоненты C <sub>7+</sub>	8	16	24
Бензол	8	18	26
Всего	100	100	100

Капитальные затраты рассчитаны в пределах границ установки и исходят из того, что она сооружалась в 2002 г. на североамериканском побережье Мексиканского залива в открытых условиях. В капитальные затраты включены материалы и оплата труда, гонорары за проектирование и за технические услуги, вознаграждение подрядчику, а также накладные и сметные расходы. В расчет не включались затраты, осуществляемые вне участка, такие как стоимость земельного участка и его подготовка, электроснабжение, электрические подстанции, резервуарный парк вне границ участка и перевалочные нефтебазы. Эти затраты изменяются в широких пределах в зависимости от местоположения участка и существующей инфраструктуры, а также от технологической установки. В табл. 9.1.2 показан суммарный расход энергоносителей.

Таблица 9.1.2. Расход энергоносителей

Вид энергоносителя	Расход
Электроэнергия, кВт	184
Пар промежуточного давления, тыс. фунтов в час (кг/ч)	16,3 (7400)
Конденсат*, тыс. фунтов в час (кг/ч)	16,3 (7400)
Охлаждающая вода, галлон/мин (м <sup>3</sup> /ч)	526 (119,5)

\* Экспорт за пределы установки.

К 2002 г. в эксплуатации находились четыре установки *BenSat*. Кроме того, катализатор и технология *BenSat* применялись еще на четырех установках *Penex-Plus*.

## Глава 9.2

# ПРОЦЕСС *BUTAMER* КОМПАНИИ *UOP*

Нельсон А. Кушер

*UOP LLC*

*Des Plaines, Illinois*

### ВВЕДЕНИЕ

Первые успешные усилия по исследованию и разработке каталитических процессов для изомеризации *n*-парафинов были предприняты в начале 1930-х гг. Большая потребность в высокооктановом авиационном бензине во время Второй мировой войны сильно ускорила практическую реализацию сделанных открытий. Немногим ранее разработанный процесс *FCC* и другие, главным образом термические, давали легкие олефиновые углеводороды. Ими можно было алкилировать изобутан ( $iC_4$ ) и получать высокооктановые компоненты смешения бензинов. Однако изобутана, поступающего из колонн прямой перегонки и других процессов нефтепереработки, не хватало, и нужно было искать новые его источники. Спрос на изобутан удовлетворил новый процесс изомеризации *n*-парафинов.

Первая промышленная установка изомеризации бутана вступила в строй в конце 1941 г. К концу войны работало 38 установок в США и еще пять в странах-союзнницах; эти установки имели суммарную пропускную способность около 50 000 барр./сут. В США применялось пять различных базовых процессов изомеризации, в том числе один процесс, разработанный *UOP*. Все процессы основывались на реакциях Фриделя — Крафта и в той или иной форме использовали хлорид алюминия.

Установки военного периода восполнили потребности того времени. Однако, несмотря на множество усовершенствований, их эксплуатация была связана с трудностями и обходилась дорого. Скорость коррозии и расход катализатора оказались чрезмерно высоки; отложения на последнем и забивка оборудования были обычным явлением. Установки отличались высокой стоимостью обслуживания и эксплуатации, срок действия которой был весьма ограниченным.

Появление в 1949 г. процесса *Platforming* компании *UOP* и быстрое распространение процесса каталитического риформинга на бифункциональных катализаторах в 1950-х гг. способствовали привлечению внимания к разработке аналогичных катализаторов для процесса изомеризации парафинов. Под словом *бифункциональный* подразумевается наличие в катализаторе компонентов гидрирования и регулирования кислотности. Изомеризация принадлежит к числу реакций, происходящих при каталитическом риформинге; естественным шагом было выделение этой реакции в отдельный процесс, не нуждающийся в остальных реакциях риформинга.

Хотя в первых бифункциональных катализаторах были устранены многие недостатки алюмохлоридных катализаторов военного времени, они требовали сравнительно высоких рабочих температур. При таких температурах глубина превращения за один проход ограничена неблагоприятным равновесием реакции. Были проведены дальнейшие исследования, и в 1959 г. *UOP* представила процесс изомеризации бутана *Butamer*, использующий очень активный низкотемпературный катализатор гидроизомеризации,

способный без коррозии и образования шлама обеспечивать превращение бутана при температурах, аналогичных применяемым в процессах Фриделя — Крафта военного времени. Промышленное внедрение процесса состоялось очень скоро, и в конце 1959 г. на западном побережье США вступила в строй первая промышленная установка *Butamer*, предназначенная для изомеризации бутана на низкотемпературном бифункциональном катализаторе.

## ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА

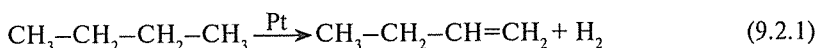
*Butamer* — процесс в паровой фазе на неподвижном слое, промотируемый органическими хлоридами. Реакция протекает в присутствии небольшого количества водорода, который подавляет полимеризацию олефинов, являющихся промежуточным продуктом реакции изомеризации. Несмотря на превращение хлоридов в соляную кислоту, конструкция из углеродистой стали работает достаточно хорошо, так как среда в реакторе сухая. Применяется высокоактивный избирательный катализатор, который промотирует реакцию превращения *n*-бутана ( $nC_4$ ) в изобутан при низких температурах, то есть при благоприятных условиях равновесия.

Независимо от содержания  $iC_4$  в сырье бутановая фракция, выходящая из установки, содержит около 60 %об. изомера  $iC_4$ . Поэтому для достижения оптимальной производительности на установку подается бутановая фракция, содержащая максимальное экономически целесообразное количество  $nC_4$ .

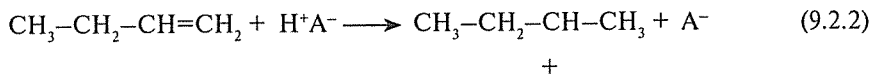
Каталитическая реакция весьма селективна и эффективна. Она сопровождается минимальным гидрокрекингом до легких фракций; образование тяжелого побочного продукта также невелико. Объемный выход продукта  $iC_4$  для бутанового сырья обычно несколько превышает 100%.

## ХИМИЯ ПРОЦЕССА

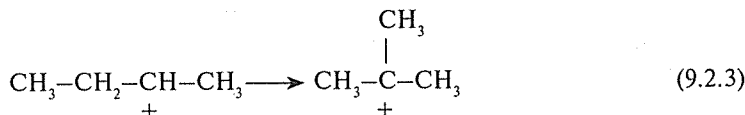
Принято считать, что изомеризация на бифункциональных катализаторах происходит через промежуточные олефины. Образование олефина катализируется металлическим компонентом, в данном случае это платина:



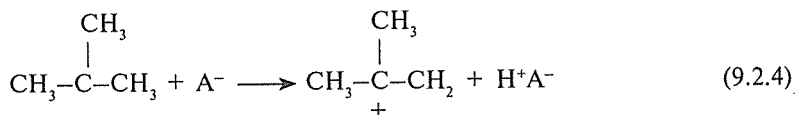
Реакция обратима, и так как катализатор работает при высоком давлении водорода, равновесие сдвигается далеко влево. Но олефин связывается кислотной функцией ( $H^+A^-$ ) катализатора с образованием карбониевого иона, и, несмотря на неблагоприятное положение равновесия, в олефин преобразуется большее количество бутана:



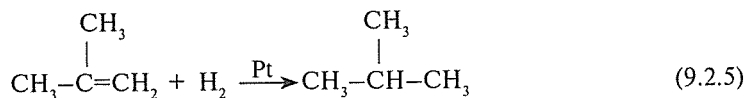
В результате перегруппировки получается



В результате обратного аналога реакции (9.2.2) образуется изоолефин:



В конечном счете в результате гидрирования образуется изопарафин:



## ПАРАМЕТРЫ ПРОЦЕССА

На глубину изомеризации в процессе *Butamer* влияют следующие рабочие параметры.

### Температура в реакторе

Температура в реакторе — основной параметр контроля процесса в установке *Butamer*. При увеличении температуры повышается содержание  $i\text{C}_4$  в продукте в направлении равновесного значения и незначительно возрастает скорость крекинга до пропана и более легких углеводородов.

### Объемная скорость подачи сырья

Увеличение объемной скорости при той же температуре и прочих условиях приводит к снижению содержания  $i\text{C}_4$  в продукте.

### Соотношение водород/углеводороды ( $\text{H}_2/\text{HC}$ )

Глубина превращения  $n\text{C}_4$  в  $i\text{C}_4$  возрастает при уменьшении соотношения  $\text{H}_2/\text{HC}$ , но этот рост невелик по сравнению с обычной рабочей глубиной. Существенной экономии капитальных затрат можно добиться, если снизить соотношение  $\text{H}_2/\text{HC}$  настолько, чтобы можно было отказаться от применения рециркуляционного компрессора водорода и сепаратора продукта. Стандартный проект *UOP* предусматривает молярное соотношение  $\text{H}_2/\text{HC} = 0,03$  и позволяет работать без рециркуляции водорода.

### Давление

Давление не оказывает влияния на равновесие реакции и лишь в незначительной степени влияет на глубину превращения  $n$ -бутана в изобутан.

## ПРИМЕСИ

Вода является ядом для катализатора *Butamer*. Для осушки углеводородного сырья и газа применяется простая, но эффективная система на молекулярных ситах. Сера — временный яд, подавляющий активность катализатора. Она снижает глубину превращения  $n$ -бутана в изобутан за один проход.

Катализатор *Butamer*, подвергшийся воздействию серы, после ее удаления из сырья практически полностью восстанавливает свою первоначальную активность. Кроме того, влияние серы минимально из-за того, что осушители на молекулярных ситах также способны улавливать этот элемент из типичных бутановых фракций. Если при переработке

встречается сырьё с высоким содержанием серы, то это, как правило, меркаптановая сера, которая легко удаляется экстракцией щелочью (примером может служить процесс *Mercox*). Оставшаяся после экстракции сера может быть уловлена в системе осушки на молекулярных ситах. Еще один яд катализатора — фториды, которые ухудшают также и качество молекулярных сит, применяемых для осушки сырья. Фториды содержатся в сырье, получаемом с установок HF-алкилирования; их удаляют пропусканием через горячий слой оксида алюминия.

Правильно выбранная схема предварительной очистки сырья уменьшает содержание примесей и снижает расход катализатора.

## РЕАКТОРЫ ИЗОМЕРИЗАЦИИ

Одной из особенностей процесса *Butamer* является то, что деактивизация катализатора начинается со входа в первый реактор и в виде довольно резко выраженного фронта медленно распространяется по направлению к основанию слоя. Неблагоприятного влияния такой деактивизации на длительность цикла пребывания установки в эксплуатации можно избежать, установив последовательно два реактора. Каждый реактор содержит 50% общего требуемого количества катализатора. Трубопроводная обвязка и запорная арматура проектируются таким образом, чтобы можно было изолировать реактор с отработанным катализатором, а второй в это время продолжал бы работать. После замены катализатора реактор, возвращаемый в эксплуатацию, включается в схему после работающего. На тот короткий период, когда один из реакторов отключается для замены катализатора, непрерывную переработку при проектных пропускной способности, выходе продуктов и глубине превращения обеспечивает второй реактор. Таким образом, длительность цикла зависит только от плановых остановок для обследования и обслуживания.

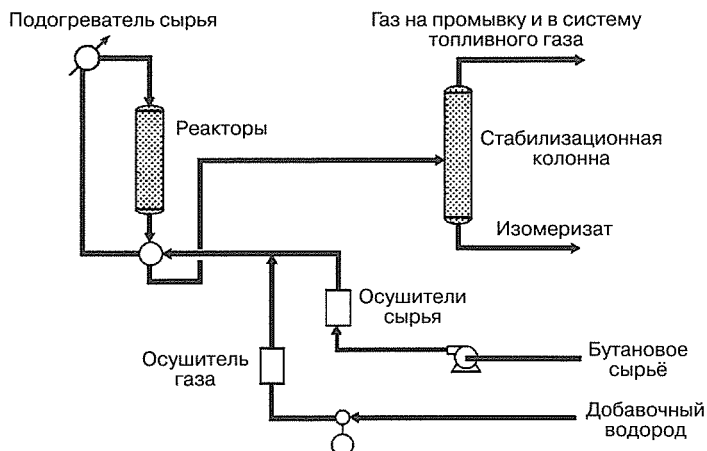
Двухреакторная схема, кроме максимизации длительности цикла эксплуатации, снижает расход катализатора. Реакторы обычно проектируются так, что к моменту отработки примерно 75% от общего количества катализатора глубина изомеризации снижается настолько, что требуется замена катализатора. В однореакторной схеме оставшиеся активными 25% катализатора приходится выбрасывать вместе с отработанным. В двухреакторной схеме активный катализатор не выбрасывается, так как после отработки первого реактора катализатор обновляется на 50%. Поэтому катализатор используется на 100%.

Выбор между одно- и двухреакторной схемами зависит от конкретной ситуации и должен делаться путем сопоставления преимуществ почти непрерывной работы и повышенной длительности цикла использования катализатора и недостатков, выражающихся в дополнительных затратах на двухреакторную установку. Жизнеспособны обе схемы; имеются работающие установки *Butamer* обоих типов.

## ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ПРОЦЕССА

Общая технологическая схема установки *Butamer* зависит от ее назначения. Сырьё с содержанием не менее 30%  $iC_4$  выгоднее пропустить сначала через колонну деизобутанизации, чтобы повысить содержание  $nC_4$ . Сырьё с большим содержанием  $nC_4$  сразу подается в реактор *Butamer*. Упрощенная технологическая схема показана на рис. 9.2.1. Концентрат  $nC_4$ , отбираемый в виде бокового погона колонны деизобутанизации, поступает в реакторную секцию, где смешивается с добавочным водородом, подогревается и подается в реактор *Butamer*. Поток из реактора охлаждается и поступает в стабилиза-



Рис. 9.2.1. Процесс *Butamer*

ционную колонну, где из него удаляется содержащийся в малых количествах побочный легкий газ. Рециркуляционный компрессор и сепаратор продукта не нужны, так как количество подаваемого водорода лишь незначительно превышает требуемое для поддержания реакции превращения. Нижний продукт стабилизационной колонны возвращается в колонну деизобутанизации, из которой в виде верхнего продукта отбирается изомер  $iC_4$ , содержащийся в исходном сырье или произведенный в реакторе изомеризации. Непревращенный  $nC_4$  отбирается из колонны деизобутанизации в виде бокового погона и возвращается в реактор. Небольшая часть нижнего продукта колонны деизобутанизации отбирается для удаления пентана и более тяжелых углеводородов, которые могут содержаться в сырье.

Процесс *Butamer* можно как интегрировать в состав новых установок алкилирования, так и встраивать в уже существующие. В подобных случаях для подготовки сырья *Butamer* с высоким содержанием  $nC_4$  и извлечения непревращенного  $nC_4$  для возврата его в реактор можно использовать уже имеющуюся колонну отделения  $iC_4$  установки алкилирования.

Исторически главной целью процесса *Butamer* было производство  $iC_4$  для превращения олефинов  $C_3$  и  $C_4$  в высокооктановый алкилат. Сравнительно недавно спрос на  $iC_4$  повысился в связи с производством МТБЭ, который представляет собой высокооктановый компонент бензинов, широко применяемый для получения реформулированного бензина. Изобутан дегидрируется до изобутилена и затем используется для получения МТБЭ. Непревращенные бутены и  $nC_4$  возвращаются в процесс, и тем самым обеспечивается практически 100%-ное превращение бутанов сырья в МТБЭ.

## ОПЫТ ПРОМЫШЛЕННОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ

К настоящему времени в эксплуатацию введено свыше 70 установок *Butamer* и еще пять находятся на различных стадиях проектирования или сооружения. Проектная производительность установок колеблется в широких пределах: от 800 до 30 000 барр./сут продукта и более.

В табл. 9.2.1–9.2.3 показаны типичный выход продуктов, капитальные и эксплуатационные затраты.

Таблица 9.2.1. Расчетный выход продуктов\*

Сырьё	Выход			
	т/г.	м³/ч	барр./сут.	фут³/сут в н. у. %масс. от сырья
<i>Сырьё</i>				
Пропан	978		37	0,85
Изобутан	29 325		996	25,50
<i>n</i> -Бутан	82 282		2693	71,55
Изопентан	1805		56	1,57
<i>n</i> -Пентан	610		18	0,53
Всего	115 000		3800	100,00
Химический расход водорода (100%-ной чистоты)		65,6		55 600 0,04
<i>Продукты</i>				
Изобутан:				
пропан	978		37	0,85
изобутан	104 190		3540	90,60
<i>n</i> -бутан	3922		128	3,41
всего	109 089		3705	94,86
Тяжелые побочные продукты:				
изобутан	69		2	0,06
<i>n</i> -бутан	2702		89	2,35
изопентан	1058		32	0,92
<i>n</i> -пентан	978		30	0,85
всего	4807		153	4,18
Легкие газообразные фракции:				
метан	252			39 300 0,22
этан	357			29 800 0,31
пропан	541			31 300 0,47
Всего	1150			100 400 1,00

\* Тип сырья — промышленный бутан. Расход водорода не учитывает газ, растворенный в жидкости сепаратора. Чистота изобутана — 96,5%об.

Таблица 9.2.2. Расчетные капитальные затраты на установку *Butamer* с колонной деизобутанизации\*

Элемент установки	Затраты, млн долл.
Материальные и трудовые затраты	10,4
Вознаграждение за проектирование, за технические услуги и подрядчику	4,5
Расчетная стоимость сооружения	14,9
Затраты на катализатор, химреагенты и благородный металл для катализатора	0,28

\* Основа для расчета: скорость подачи сырья 3800 барр./сут (115 000 т/г). Установка сооружена в III кв. 2001 г. на североамериканском побережье Мексиканского залива в соответствии со стандартами UOP. Затраты, осуществляемые вне участка, в расчет не включены. Затраты на катализатор и химреагенты отражают текущие цены производителей без учета транспортировки.

Таблица 9.2.3. Расчетный расход энергоносителей\*

Расход энергоносителей	Колонна деизобутанизации	Установка <i>Butamer</i>	Долларов на рабочие сутки
Электроэнергия, кВт	200	300	600
Пар промежуточного давления: 14,1 кг/см <sup>2</sup> , 1000 кг/ч		5,0	
200 фунт/дюйм <sup>2</sup> , 1000 фунт/ч		11.1	936
Пар низкого давления: 3,5 кг/см <sup>2</sup> , 1000 кг/ч	16,3		
50 фунт/дюйм <sup>2</sup> , 1000 фунт/ч	35,9		2153
Охлаждающая вода, галлон/мин (м <sup>3</sup> /ч)	155 (35)	390 (89)	77
Всего			3766
Затраты на катализатор и химреагенты, долл./сут		523	523
Затраты рабочего времени, чел.-дн.:			
оператор			0,50
помощник			0,50

\* Основа для расчета: скорость подачи сырья 3800 барр./сут (115 000 т/г). Расценки на энергоносители: электроэнергия — 0,05 долл./кВт; пар промежуточного давления — 3,50 долл. за 1000 фунтов; пар низкого давления — 2,50 долл. за 1000 фунтов. Затраты на обслуживание — в размере 3% от стоимости сооружения.

## Глава 9.3

### ПРОЦЕСС *Penex* КОМПАНИИ *UOP*

Нельсон А. Кушер  
*UOP LLC*  
*Des Plaines, Illinois*

#### ВВЕДЕНИЕ

Наиболее подходящим для улучшения качества компонентом смешения бензинов является фракция пентанов и гексанов, то есть легкие прямогонные бензиновые фракции. Они характеризуются низким исследовательским октановым числом, которое обычно колеблется от 60 до 70. В прошлом эта фракция, составляющая около 10% парка смешения бензинов в США и зачастую еще больше в Европе, непосредственно добавлялась в бензин без всякой дополнительной переработки, не считая удаления меркаптанов. Благодаря хорошей чувствительности фракции к тетраэтилсвинцу (ТЭС) октановое число можно было повысить на 16–18 единиц. Из-за низкого октанового числа прямогонные фракции  $C_5$ – $C_6$  оказались в том положении, когда больше всего помогало добавление ТЭС и меньше всего требовались улучшение или переработка.

По мере перехода к моторным топливам со сниженным или нулевым содержанием свинца применять легкие прямогонные бензиновые фракции для смешивания бензинов становилось всё труднее. Закономерным и необходимым следующим шагом было признано преобразование парафинов  $C_5$  и  $C_6$  в соответствующие разветвленные изомеры для увеличения исследовательского октанового числа. Один из вариантов такого улучшения — предлагаемый *UOP* процесс *Penex*, в котором применяется высокоактивный низкотемпературный катализатор гидроизомеризации. О надежности этого катализатора свидетельствует его промышленное применение для изомеризации бутана (процесс *Butamer*) еще с 1959 г., а с 1969 г. — для изомеризации  $C_5$ – $C_6$ .

В связи с принятием в США закона о реформулированном бензине, предусматривающем снижение содержания бензола, для гидрирования бензола в легких прямогонных бензиновых фракциях и повышения их октанового числа применяется ряд вариантов процесса *Penex*.

#### ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА

Процесс *Penex* специально предназначен для каталитической изомеризации пентанов, гексанов и их смесей. Реакции протекают в присутствии водорода в неподвижном слое катализатора при рабочих условиях, способствующих изомеризации и препятствующих гидрокрекингу. Рабочие условия далеки от жестких, о чём свидетельствуют умеренное рабочее давление, низкая температура и низкое парциальное давление водорода.

Теоретически катализатор преобразует парафины сырья в высокооктановые разветвленные структуры — *n*-пентан ( $nC_5$ ) в изопентан ( $iC_5$ ) и *n*-гексан ( $nC_6$ ) в 2,2- и 2,3-диметилбутан. Реакция регулируется термодинамическим равновесием, более благоприятным при низких температурах.

В табл. 9.3.1 показан типичный состав сырья и продуктов установки *Penex* для переработки  $C_5$ – $C_6$ . Состав фракций  $C_5$  и  $C_6$  близок к равновесному при рабочей температуре.

Таблица 9.3.1. Типичный состав сырья  $C_5$ – $C_6$  и продуктов

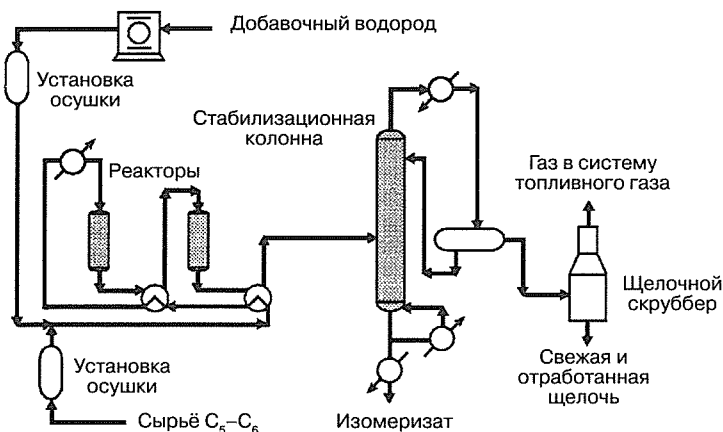
	Процент от суммарного количества	Сырьё	Продукт
Парафины $C_5$ , %масс.:	47,5		
изопентан		42,0	77,0
$nC_5$		58,0	23,0
Парафины $C_6$ , %масс.:	45,2		
2,2-диметилбутан		0,9	31,6
2,3-диметилбутан		5,0	10,4
метилпентаны		48,2	46,9
$nC_6$		45,9	11,1
Циклические $C_6$ , %масс.:	7,3		
метилциклопентан		57,0	52,0
циклогексан		17,0	48,0
бензол		26,0	0
Октановые числа без добавления ТЭС:			
ОЧи		70,1	83,8
ОЧм		66,8	81,1

При изомеризации парафинов  $C_5$  наблюдается взаимопревращение *n*-пентана и изопентана. Изомеризация парафина  $C_6$  происходит несколько сложнее. Так как образование 2- и 3-метилпентана и 2,3-диметилбутана ограничивается равновесием, чистым результатом реакции является главным образом превращение *n*-гексана в 2,2-диметилбутан. Весь бензол сырья гидрируется до циклогексана, и между метилциклопентаном и циклогексаном устанавливается термодинамическое равновесие. Октановое число улучшается примерно на 14 единиц.

## ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ПРОЦЕССА

Как показано на рис. 9.3.1, легкие бензиновые фракции поступают в один из двух аппаратов установки осушки. Аппараты заполнены осушителями на молекулярных ситах, которые поглощают влагу и тем самым защищают катализатор. После смешения с добавочным водородом сырьё подогревается сначала путем теплообмена с продуктом реактора, а затем в подогревателе прямого нагрева, после чего поступает в реакторы. Обычно применяются два последовательно соединенных реактора.

Перед поступлением в стабилизационную колонну поток реактора охлаждается. В новых схемах процесса *Penex* рециркуляционный компрессор и сепаратор продукта исключены. Количество подаваемого водорода лишь незначительно превышает его химический расход. Добавочный водород, который может быть любой приемлемой чистоты, обычно поступает с установки каталитического риформинга. Для удаления  $HCl$ , образующегося из органических хлоридов, которые добавляются для поддержания активности катализатора, газообразный верхний продукт стабилизационной колонны отмывается раствором щелочи. После очистки газ поступает в систему топливного газа. Стабилизированный, изомеризованный жидкий нижний продукт колонны используется как компонент бензина.

Рис. 9.3.1. Процесс *Penex*

Другая схема предполагает разделение нижнего продукта стабилизационной колонны фракционированием и/или адсорбцией на молекулярных ситах. В результате получают *n*-парафин и изопарафин, первый из которых возвращается в реактор вместе с низкооктановыми метилпентанами ( $MeC_5$ ). Получить продукт с чистым исследовательским октановым числом от 87 до 92 можно применением одной из возможных схем.

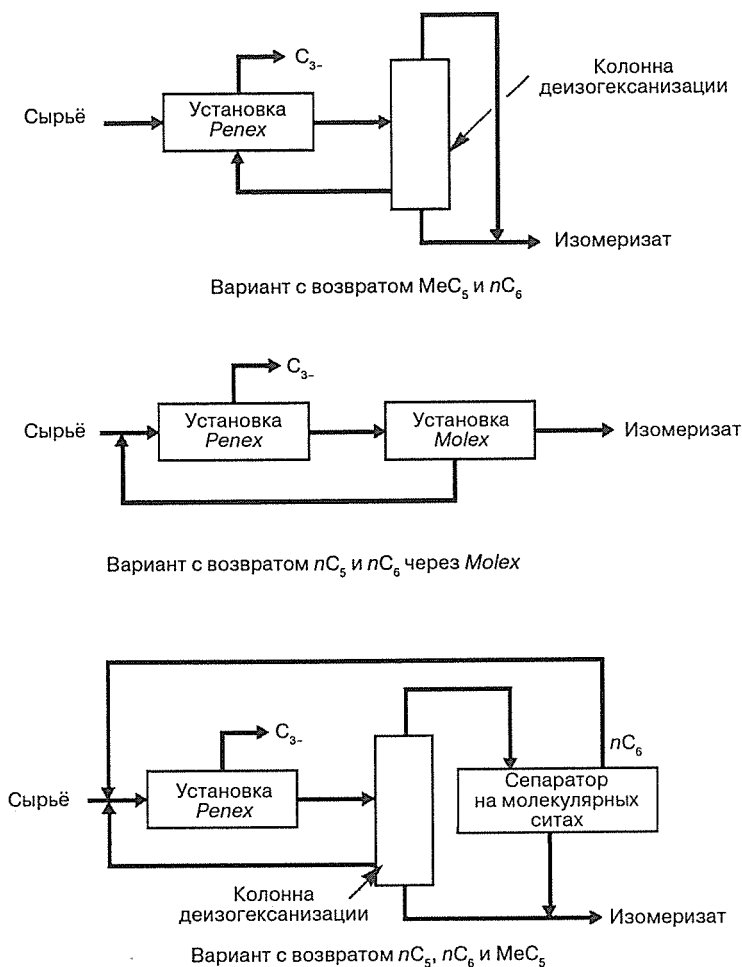
Менее затратная схема с рециркуляцией состоит в объединении процесса *Penex* с колонной деизогексанизации. Низкооктановые метилпентаны концентрируются в боковом погоне колонны. Этот погон смешивают со свежим сырьем и подают в реактор *Penex*. Верхний продукт колонны деизогексанизации, состоящий в основном из изопентана, 2,2- и 2,3-диметилбутана, улавливается и используется в качестве компонента бензина. Часть нижнего продукта колонны, состоящего из наftenов  $C_6$  и фракций  $C_7$ , также отбирается и используется в качестве компонента бензина или сырья установки риформинга.

Эффективно работающая схема с рециркуляцией получается путем объединения процессов *Penex* и *Molex*. Процесс *Molex* разделяет в сепараторе на молекулярных ситах стабилизированный продукт *Penex* на высокооктановый изопарафин и низкооктановый *n*-парафин. Последний вместе со свежим сырьем подается на установку *Penex*. Изомеризованный продукт денормализуется на установке *Molex* и извлекается для использования в качестве компонента бензина.

Возможны различные схемы компоновки оборудования для разделения (рис. 9.3.2). Оптимальная компоновка определяется составом сырья и целевым октановым числом продукта.

Другое преимущество схем с участием процесса *Penex* — гидрирование бензола до циклогексана. Этот аспект особенно важен, если требуется снизить содержание бензола в бензине.

Некоторые виды сырья, например легкий риформат, могут иметь высокое содержание бензола. При переработке такого сырья показатели процесса *Penex* могут ухудшиться, так как гидрирование бензола — чрезвычайно экзотермичная реакция. Из-за выделения теплоты реакции гидрирования рабочие условия могут стать менее благоприятными для улучшения октанового числа. Для таких случаев *UOP* предлагает процесс *Penex-Plus*, предусматривающий две реакторные секции. В первой секции бензол гидрируется до

Рис. 9.3.2. Варианты стандартной схемы *Penex*

циклогексана; вторая предназначена для изомеризации и повышения октанового числа сырья. Для достижения максимальной глубины превращения каждый из реакторов работает в условиях, благоприятствующих соответствующим реакциям.

*UOP* предлагает также процесс *BenSat*. Он аналогичен процессу, протекающему в первой реакторной секции установки *Penex-Plus*. Бензол без каких-либо побочных реакций гидрируется до циклогексана. Продукт процесса *BenSat* по объему заметно превышает сырьё.

## ПРИМЕНЕНИЕ ПРОЦЕССА

Как уже упоминалось выше, главная цель процесса *Penex* — улучшение октанового числа легких бензиновых фракций. В табл. 9.3.2 указаны октановые числа, характерные для различных режимов переработки типичного прямогонного сырья.

Таблица 9.3.2. Типичные октановые числа сырья и продукта

	Чистое ОЧи
Сырьё	69
Продукт:	
вариант 1: без рециркуляции	83
вариант 2: рециркуляция 2- и 3- $\text{MeC}_5$ + $n\text{C}_6$	88
вариант 3: рециркуляция $n\text{C}_5$ + $n\text{C}_6$	89
вариант 4: рециркуляция $n\text{C}_5$ + $n\text{C}_6$ + 2- и 3- $\text{MeC}_5$	92

Если требуемое октановое число можно получить рециркуляцией метилпентанов, то для ее осуществления можно выбрать фракционирование, так как оно требует меньших капитальных затрат. При высоких ценах на энергоносители отделение  $n\text{C}_5$  и  $n\text{C}_6$  для их рециркуляции можно осуществлять на установке *Molex*. Затраты на энергоносители при разделении  $n\text{C}_5$  и  $n\text{C}_6$  могут оказаться ниже, чем на отделение метилпентанов путем фракционирования, а результирующее октановое число — более высоким.

Разделение и рециркуляция при изомеризации парафинов известны довольно давно. Они в том или ином виде применяются на установках изомеризации еще с конца 1980-х гг. Эти изменения — ответ на тенденцию к поэтапному отказу от ТЭС и снижению содержания бензола в бензинах.

Эффект исключения ТЭС из легких прямогонных бензиновых фракций демонстрирует табл. 9.3.3. Улучшение октанового числа, даваемое современными способами изомеризации, можно проследить на конкретных примерах. Так, компонент  $\text{C}_6$  прямогонных бензиновых фракций имеет октановое число около 55; в результате однократной и рециркуляционной изомеризации оно повышается соответственно до 80 и 93. Те же величины для компонента  $\text{C}_5$  равны 75, 86 и 93.

Таблица 9.3.3. Восприимчивость к ТЭС

	Октановое число	
	ОЧи, чистое	ОЧи после добавления 0,6 г/л ТЭС
Парк смешения бензинов	89	96
Пентан-гексановая фракция прямой перегонки:		
без изомеризации	68–70	86–87
с однократной изомеризацией	83–84	96–97
изомеризация с максимальной рециркуляцией	92–93	101–103

Важной величиной является восприимчивость к ТЭС, то есть разность между октановыми числами бензина, обработанного и необработанного ТЭС. Как показывает табл. 9.3.3, восприимчивость всего парка смешения в целом составляет 7 единиц, а фракции  $\text{C}_5$ – $\text{C}_6$  — от 17 до 18. Эти цифры объясняют, почему никто не был заинтересован в изомеризации  $\text{C}_5$ – $\text{C}_6$  до того, как возникла тенденция к отказу от применения ТЭС в бензинах.

Данные показывают, что однократная изомеризация почти компенсирует исключение ТЭС из легких прямогонных бензиновых фракций, а изомеризация с рециркуляцией более чем компенсирует его. Если посмотреть на эти цифры с другой стороны, то



станет очевидно, что изомеризация практически без потерь увеличивает на 2 единицы октановое число типичного бензина, содержащего 10% легких прямогонных бензиновых фракций.

Законы Европы и США ограничивают содержание ароматических углеводородов в реформулированном бензине. Аналогичные законы принимаются или рассматриваются и в других частях мира. Ограничение на содержание ароматических углеводородов еще более подчеркивает важность таких высокооктановых алифатических компонентов, как алкилат и изомеризованная фракция  $C_5-C_6$ .

## РАВНОВЕСИЕ РЕАКЦИИ, КАТАЛИЗАТОРЫ И ХИМИЯ ПРОЦЕССА

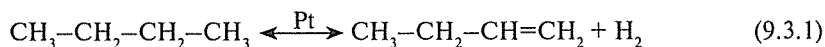
Большинство катализаторов изомеризации парафинов относятся к одной из двух категорий: катализаторам Фриделя — Крафтса, типичными представителями которых являются хлориды алюминия и водорода, и бифункциональным катализаторам гидроизомеризации.

Катализаторы Фриделя — Крафтса представляют собой системы первого поколения. Хотя они позволяют работать при низких температурах и, следовательно, при более благоприятном равновесии реакции изомеризации, их преимущество теряется из-за неэкономичности и сложности применения. Высокий расход и сравнительно короткий срок службы катализатора увеличивают затраты на обслуживание и снижают длительность цикла эксплуатации.

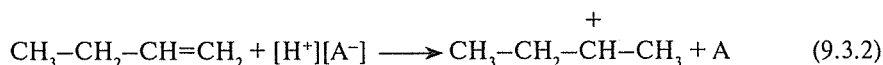
Эти проблемы были решены разработкой бифункциональных катализаторов, относящихся ко второму поколению катализаторов изомеризации. Они содержат металлический компонент гидрирования и работают в водородной среде. Их недостаток — более высокие рабочие температуры по сравнению с катализаторами Фриделя — Крафтса.

Необходимость работы при более низких температурах, когда равновесие реакции более благоприятно, обусловила разработку катализаторов третьего поколения. Ввиду преимущества низкотемпературных (ниже 392 °F (200 °C)) катализаторов, содержащих компонент с высокой каталитической активностью, прежние высокотемпературные практически перестали применяться. Катализаторы третьего поколения на благородных металлах используют промотор и работают в неподвижном слое в водородной среде. Так как гидрокрекинг до легких газов незначителен, выход жидких продуктов высокий. Первое промышленное применение такого катализатора состоялось в 1959 г. в рамках процесса *Butamer* для изомеризации бутана.

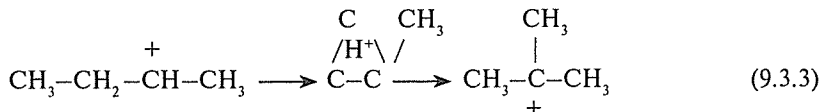
В процессе *Penex* применяется улучшенный вариант катализатора третьего поколения. Изомеризация парафинов наиболее эффективно происходит в присутствии бифункционального катализатора, содержащего благородный металл и компонент, регулирующий кислотную функцию. Реакция протекает через промежуточные олефины, образующиеся при дегидрировании парафина на металлических центрах. Ниже приведены уравнения, которые описывают реакции для бутана:



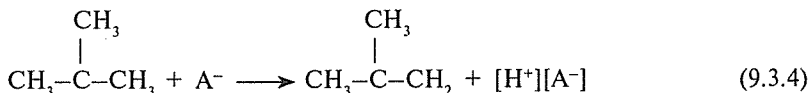
Равновесная глубина превращения парафина в условиях его изомеризации невелика. Но для превращения карбониевого иона на кислотных центрах в продуктах реакции должно присутствовать достаточное количество олефина:



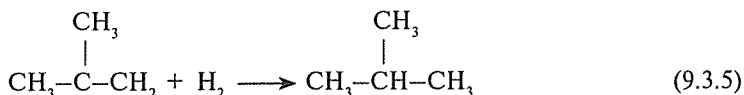
При образовании карбониевого иона промежуточный олефин разрушается и продолжается восстановление равновесия. Во второй реакции карбониевый ион подвергается скелетной изомеризации с образованием промежуточного циклоалкила:



Эта реакция протекает трудно, так как на определенной ее стадии необходимо образование первичного карбониевого иона. Несмотря на это, сильные кислотные центры катализатора изомеризации обеспечивают достаточно высокую скорость реакции. Затем изопарафиновый карбониевый ион отдает протон на кислотном центре и преобразуется в олефин:



На последней стадии промежуточный изоолефин быстро гидрируется до аналогичного изопарафина:



Максимальная глубина превращения при данных условиях ограничивается равновесием реакции. Она сильно зависит от температуры, при которой происходит превращение. При низких температурах равновесие реакции более благоприятно.

На рис. 9.3.3 показана диаграмма равновесия для изопентана. Максимальное молярное содержание последнего возрастает с 64% при 260 °C до 82% при 120 °C (248 °F). Неопентаном и циклопентаном можно пренебречь, так как в сырье они присутствуют в малых количествах и не образуются в условиях реакции изомеризации.

Диаграмма равновесия для гексана, показанная на рис. 9.3.4, несколько сложнее, чем для изопентана. Для метилпентанов показана одна кривая, так как они имеют пример-

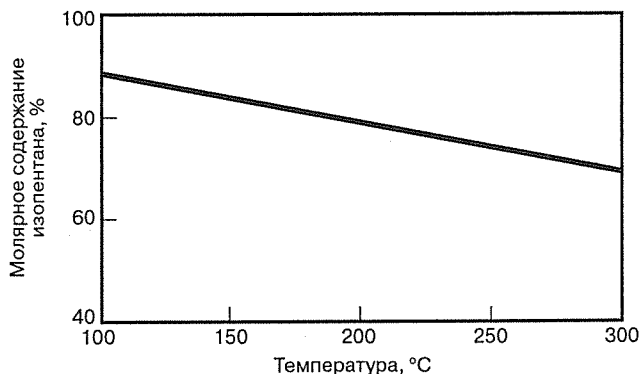
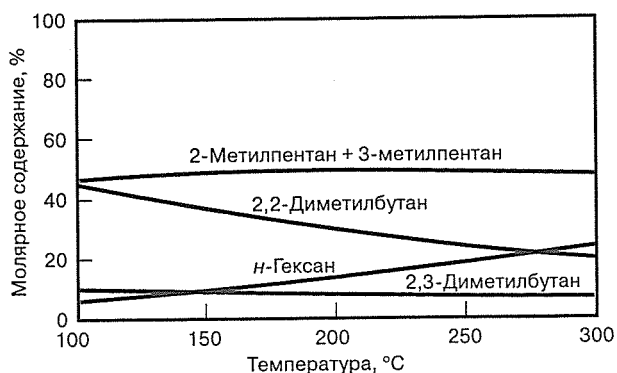


Рис. 9.3.3. Диаграмма равновесия для парафина C<sub>5</sub>

Рис. 9.3.4. Диаграмма равновесия для парафина  $C_6$ 

но одинаковые октановые числа. Содержание метилпентанов в парафиновой фракции  $C_6$  во всём интервале температур остается почти постоянным. Так же почти постоянно и молярное содержание 2,3-диметилбутана, равное примерно 9%. Теоретически при снижении температуры может образовываться 2,2-диметилбутан за счет *n*-гексана. Эта реакция весьма желательна, так как *n* $C_6$  имеет октановое число всего лишь 30, а 2,2-диметилбутан — 93.

Разумеется, для НПЗ гораздо важнее октановое число, чем распределение изомеров. На рис. 9.3.5 показаны чистые (без ТЭС) исследовательские октановые числа равновесных фракций для типичного сырья в зависимости от температуры, при которой устанавливается равновесие. При снижении температуры октановые числа парафинов  $C_5$  и  $C_6$  возрастают.

Так как равновесие накладывает верхний предел на количество разветвленных изомеров, которое может присутствовать в продукте реакции, рабочие температуры можно принять в качестве показателя для сравнения или классификации катализаторов. Но температура — это всего лишь приближенный показатель, который можно использовать в лучшем случае для отказа от катализатора с низкой активностью, способного работать лишь при неблагоприятных высоких температурах. Два катализатора, работающих в одном и том же низкотемпературном интервале, могут различаться по обеспечиваемой ими близости к равновесию.

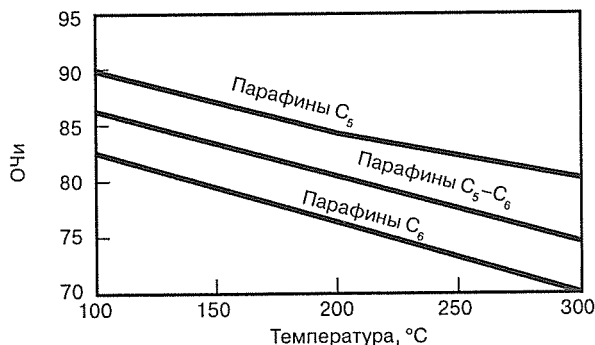


Рис. 9.3.5. Чистые (без ТЭС) исследовательские октановые числа равновесных фракций

## ТРЕБОВАНИЯ К СЫРЬЮ

Для поддержания высокой активности катализатора *Penex* сырьё должно быть гидроочищено. Однако дорогостоящее предварительное фракционирование для резкого снижения содержания циклических углеводородов  $C_6$  и соединений  $C_7$  не требуется. Процесс *Penex* предоставляет большую гибкость в выборе сырья как на этапе разработки, так и после сооружения установки. Последнее особенно важно, так как вследствие изменения ситуации на рынке может измениться и вся технологическая схема нефтеперерабатывающего предприятия. Чтобы оптимизировать работу предприятия, может потребоваться изменить состав сырья изомеризации.

Переработка в процессе *Penex* сырья, содержащего до 15%  $C_7$ , не оказывает (или почти не оказывает) никакого влияния на проектные требования и эксплуатационные показатели. Как правило, лучше всего перерабатывать сырьё с низким содержанием углеводородов  $C_{7+}$ , так как эти соединения больше подходят для процесса риформинга. Сырьё, содержащее около пяти или даже более процентов бензола, полностью подходит для переработки в процессе *Penex* и не дает отложений кокса на катализаторе. Если содержание бензола в сырье чрезвычайно высоко, его рекомендуется перерабатывать на установке *Penex-Plus*. (Если сырьё с высоким содержанием бензола потребуются перерабатывать на существующей установке *Penex*, ее можно дооборудовать секцией *Plus*.) Низкооктановые фракции  $C_6$ , извлекаемые из рафината установки экстракции ароматических углеводородов, обычно содержат несколько процентов олефинов и хорошо подходят для переработки на установке *Penex* безо всякого предварительного гидрирования.

Сера является нежелательным компонентом сырья для *Penex*. Ее легко удалить обычной гидроочисткой. Сера снижает степень изомеризации и, следовательно, октановое число продукта. Однако она оказывает лишь временное действие, и после ее удаления активность катализатора восстанавливается.

Вода, другие кислородсодержащие соединения и соединения азота — единственные примеси в сырье, необратимо отравляющие катализатор *Penex* и сокращающие срок его службы. Сырьё и добавочный водород осушаются посредством простой, промышленно проверенной системы.

## ОПЫТ ПРОМЫШЛЕННОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ

Процесс *Penex* получил широкое распространение в промышленности. Первая установка *Penex* начала работать в 1958 г. К началу 2002 г. в эксплуатацию было введено свыше 120 установок *Penex* и еще пять находились на различных стадиях проектирования и сооружения.

В табл. 9.3.4—9.3.9 приведены типичные данные по выходу и свойствам продуктов, капитальным затратам, расходу энергоносителей и суммарным эксплуатационным затратам для промышленной установки *Penex*.

Таблица 9.3.4. Типичный выход при однопроходной переработке

	Сырьё	Продукт
Фракции $C_{4+}$ , барр./сут:		
$iC_4$	10	109
$nC_4$	170	159
$iC_5$	1700	3215
$nC_5$	2369	940
циклические углеводороды $C_5$	172	121
2,2-диметилбутан	100	1565
2,3-диметилбутан	197	473
2-метилпентан	1234	1502
3-метилпентан	899	761
$nC_6$	2076	477
метилциклопентан	328	290
циклические углеводороды $C_6$	278	279
бензол	277	0
$C_7$	190	164
всего	10 000	10 136
Свойства фракций $C_{4+}$ :		
плотность	0,662	0,651
упругость паров по Рейду, фунт/дюйм <sup>2</sup> (кг/см <sup>2</sup> )	10,9 (0,77)	13,7 (0,96)
октановое число:		
ОЧи без ТЭС	69,3	83,9
ОЧи +3 см <sup>3</sup> ТЭС на галлон	89,1	98,1
ОЧм без ТЭС	67,4	81,9
ОЧм +3 см <sup>3</sup> ТЭС на галлон	87,9	99,6
расход водорода в н. у., фут/сут		1 953 000
выход легких газов в н. у., фут <sup>3</sup> /сут:		
$C_1$		15 000
$C_2$		7600
$C_3$		156 700

Примечание: *i* и *n* означают соответственно изомерную и нормальную формы.

Таблица 9.3.5. Типичный расчетный выход продуктов установки *Penex* с рециркуляцией через процесс *Molex*

Компонент	Свежее сырьё в реактор	С установки <i>Molex</i> в реактор	Нижний продукт стабилизационной колонны	Изомеризат процесса <i>Molex</i>
Фракции $C_{4+}$ , барр./сут:				
$iC_4$	10	0	210	210
$nC_4$	170	0	163	163
$iC_5$	1700	102	4195	4093
$nC_5$	2369	1253	1319	66
циклические углеводороды $C_5$	172	3	123	120
2,2-диметилбутан	100	40	1653	1613
2,3-диметилбутан	197	13	544	531
2-метилпентан	1234	43	1776	1733
3-метилпентан	899	23	931	908
$nC_6$	2076	555	585	30
метилциклопентан	328	7	268	261
циклические углеводороды $C_6$	278	6	261	255
бензол	277	0	0	0
$C_7$	190	4	176	172
всего	10 000	2049	12 204	10 155
Свойства фракций $C_{4+}$ :				
плотность	0,662	0,643	0,648	0,649
упругость паров по Рейду, фунт/дюйм <sup>2</sup> (кг/см <sup>2</sup> )	10,9 (0,77)	11,7 (0,82)	13,9 (0,98)	14,4 (1,01)
октановое число:				
ОЧи без ТЭС	69,3	56,6	83,4	88,8
ОЧи + 3 см <sup>3</sup> ТЭС на галлон	89,1	81,4	97,8	101,1
ОЧм без ТЭС	67,4	55,8	81,4	86,6
ОЧм + 3 см <sup>3</sup> ТЭС на галлон	87,9	80,6	99,3	103,1
расход водорода в н. у., фут <sup>3</sup> /сут				2 039 000
выход легких газов в н. у., фут <sup>3</sup> /сут:				
$C_1$				17 300
$C_2$				8700
$C_3$				173 400

\* Расчетная пропускная способность 10 000 барр./сут.

Таблица 9.3.6. Типичный расчетный выход продуктов установки *Penex* с рециркуляцией бокового погона колонны деизогексанизации

Компонент	Свежее сырьё в реактор	Из колонны деизогексанизации в реактор	Нижний продукт стабилизационной колонны	Изомеризат из колонны деизогексанизации	Отдувочная часть нижнего продукта колонны деизогексанизации
Фракции $C_{4+}$ , барр./сут:					
$iC_4$	2	0	315	315	0
$nC_4$	49	0	94	94	0
$iC_5$	2433	0	3381	3381	0
$nC_5$	1885	0	1033	1033	0
циклические углеводороды $C_3$	100	0	70	70	0
2,2-диметилбутан	57	59	2813	2754	0
2,3-диметилбутан	222	369	898	527	2
2-метилпентан	1532	1743	2906	1142	20
3-метилпентан	992	1282	1506	190	35
$nC_6$	1487	856	940	3	82
метилциклопентан	561	443	518	0	76
циклические углеводороды $C_6$	179	285	501	0	216
бензол	195	0	0	0	0
$C_7$	306	177	345	0	168
всего	10 000	5214	15 320	9509	599
Свойства фракций $C_{4+}$ :					
плотность	0,661	0,678	0,656	0,640	0,724
упругость паров по Рейду, фунт/дюйм <sup>2</sup> (кг/см <sup>2</sup> )	11,4 (0,80)	5,7 (0,40)	12,6 (0,89)	16,7 (1,17)	3,6 (0,25)
октановое число:					
ОЧи без ТЭС	73,2	72,5	82,6	88,5	77,0
ОЧи + 3 см <sup>3</sup> ТЭС на галлон	91,4	90,5	97,1	101,2	90,8
ОЧм без ТЭС	71,1	71,0	81,0	87,2	69,9
ОЧм + 3 см <sup>3</sup> ТЭС на галлон	90,5	88,7	98,7	105,1	85,3

Таблица 9.3.7. Расчетные капитальные затраты на типичную установку *Penex*\*

	С однократным проходом, млн долл.	С колонной деизогексанизации, млн долл.	Комбинация <i>Penex-Molex</i> , млн долл.
Материальные и трудовые затраты	6,5	12,0	18,2
Вознаграждение за проектирование, технические услуги и подрядчику	2,7	4,3	6,3
Расчетная стоимость сооружения в пределах границы установки	9,2	16,3	24,5

\* Расчетная пропускная способность 10 000 барр./сут.

Таблица 9.3.8. Расчетный расход энергоносителей в типичной установке *Penex*\*

	Варианты		
	С однократным проходом	С колонной деизогексанизации	Комбинация <i>Penex-Molex</i>
Электроэнергия, кВт	375	975	830
Пар промежуточного давления (в конденсат), 1000 кг/ч (тыс. фунтов в час)	9,4 (20,8)	12,0 (26,4)	9,6 (21,2)
Пар низкого давления (в конденсат), 1000 кг/ч (тыс. фунтов в час)	—	24,2 (53,4)	13,4 (29,6)
Охлаждающая вода, галлон/мин (м³/ч)	600 (136)	1153 (262)	1220 (277)

\* Расчетная пропускная способность 10 000 барр./сут.

Таблица 9.3.9. Расчетные суммарные затраты на эксплуатацию установки *Penex*\*

	С однократным проходом, млн долл.	С колонной деизогексанизации, млн долл.	Комбинация <i>Penex-Molex</i> , млн долл.
Начальная загрузка катализатора, адсорбент, благородный металл	4,5	4,9	5,2
Годовые затраты на катализатор и адсорбент	0,6	0,7	0,7
Годовые затраты на химреагенты	0,1	0,1	0,1
Затраты на эксплуатацию катализатора и химреагентов, долл./барр.	0,2	0,2	0,2
Численность операторов, чел.	1,5	2,5	2,5

\* Расчетная пропускная способность 10 000 барр./сут в ценах 2001 г.



## Глава 9.4

# ПРОЦЕССЫ *TIP* И ОДНОКРАТНОЙ ЦЕОЛИТНОЙ ИЗОМЕРИЗАЦИИ КОМПАНИИ *UOP*

Нельсон А. Кушер

*UOP LLC*

*Des Plaines, Illinois*

## ВВЕДЕНИЕ

Легкие прямогонные бензиновые фракции, производимые на НПЗ, содержат главным образом углеводороды  $C_5$  и  $C_6$ , а также некоторые компоненты  $C_7$ . Они высокопарафинисты и имеют чистое исследовательское октановое число от 60 до 70. Компоненты, не относящиеся к *n*-углеводородам, имеют октановое число выше, чем *n*-парафины (табл. 9.4.1), и хорошо подходят для смешения бензинов. Для тех случаев, когда требуется улучшить октановое число компонентов смешения бензинов и есть возможность применения или сбыта *n*-парафинов высокой чистоты, хорошим решением является процесс разделения *IsoSiv* компании *UOP*. Но если в первую очередь важно улучшить октановое число, то наилучшим выбором будет процесс изомеризации.

Изомеризация парафинов для улучшения октанового числа легких бензиновых фракций известна в нефтеперерабатывающей промышленности уже давно. Завоевав довольно важное значение с наступлением эпохи отказа от свинецсодержащих антидетонационных присадок, она продолжает удерживать его в связи с принятием законов о реформулированном бензине.

Наиболее экономичный способ улучшения легких бензиновых фракций — процесс *Penex*, рассмотренный в главе 9.3. Однако при наличии простаивающего оборудования для гидропереработки, например старых установок каталитического риформинга или гидрообессеривания, куда более выгодным представляется его реконструирование для осуществления процесса *O-T Zeolitic Isomerization* (однократной изомеризации на цеолитном катализаторе), ранее известного под названием *Hysomer*. Схема процесса аналогична схеме простой установки гидропереработки (рис. 9.4.1); превращение осущест-

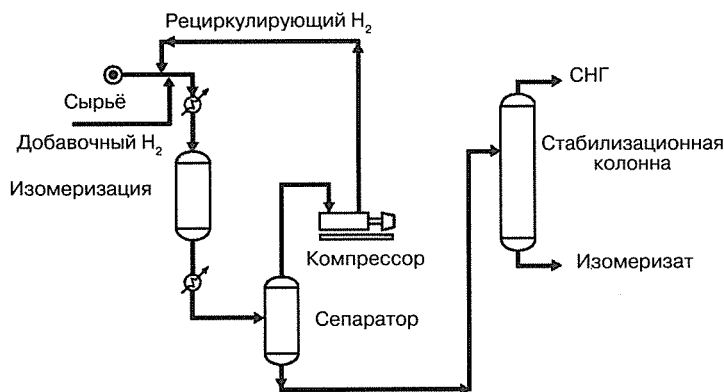


Рис. 9.4.1. Процесс однократной изомеризации на цеолитном катализаторе

Таблица 9.4.1. Свойства компонентов смешения бензинов

	Молекулярная масса	Температура кипения*, °F	Плотность*, фунт/галлон	Чистое ОЧи
Изобутан	58,1	10,9	4,69	100+
<i>n</i> -Бутан	58,1	31,1	4,86	93,6
Неопентан	72,1	49,0	4,97	116
Изопентан	72,1	82,2	5,20	92,3
<i>n</i> -Пентан	72,1	96,9	5,25	61,7
Циклопентан	70,0	120,7	6,25	100
2,2-Диметилбутан	86,2	121,5	5,54	91,8
2,3-Диметилбутан	86,2	136,4	5,54	101,7
2-Метилпентан	86,2	140,5	5,57	73,4
3-Метилпентан	86,2	145,9	5,44	74,5
<i>n</i> -Гексан	86,2	155,7	5,48	94,8
Метилциклопентан	84,2	161,3	6,28	91,3
2,2-Диметилпентан	100,2	174,6	5,64	92,8
Бензол	78,1	176,2	7,36	100+
2,4-Диметилпентан	100,2	176,9	5,64	83,1
Циклогексан	84,2	177,3	6,53	83
2,2,3-Триметилбутан	100,2	177,6	5,78	112
3,3-Диметилпентан	100,2	186,9	5,81	98
2,3-Диметилпентан	100,2	193,6	5,83	88,5
2,4-Диметилпентан	100,2	194,1	5,68	55
3-Метилгексан	100,2	197,5	5,76	65
Толуол	92,1	231,1	7,26	100+
Этилбензол	106,2	277,1	7,26	100+
Кумол	120,2	306,3	7,21	100+
1-Метил-2-этилбензол	120,2	329,2	7,35	100+
<i>n</i> -Декан	142,3	345,2	6,11	—53

\* Значения в °C и кг/м<sup>3</sup> можно найти в табл. 10.5.1.

вляется быстро и при низких затратах. Процесс позволяет улучшить октановое число легких бензиновых фракций C<sub>5</sub>– с верхней границей кипения 160 °F (71 °C) на 10–12 единиц.

Если нужно увеличить октановое число сверх того, что может дать однократная изомеризация, можно встроить в процесс адсорбер на молекулярных ситах. Это даст дополнительный прирост октанового числа на 8–10 единиц. Адсорбция на молекулярных ситах используется для экстракции непрореагировавших *n*-парафинов и возврата их для повторной переработки. Этот вариант процесса с полной изомеризацией получил название *TIP*. Так как однократная изомеризация является составной частью процесса *TIP*, начнем рассмотрение именно с нее.

## ПРОЦЕСС ОДНОКРАТНОЙ ЦЕОЛИТНОЙ ИЗОМЕРИЗАЦИИ

### Химия процесса

Для получения максимальных количеств разветвленных парафинов в продукте реакции с точки зрения термодинамики предпочтительны низкие температуры. Для работы при температурах ниже 302 °F (150 °C) необходим катализатор с галоидным активатором. Такие катализаторы требуют осушки сырья, чтобы исключить коррозию или потерю стабильности.

Катализатор, применяемый в процессе *O-T Zeolitic Isomerization*, состоит из сильно-кислотной цеолитной подложки и благородного металла, который можно регенерировать. Внешние кислотные активаторы не используются, и катализатор не создает коррозионную среду. В силу этого отпадает необходимость в осушке сырья.

Подложка катализатора действует как кислота Брёнстеда, проявляя кислотную активность в отсутствие металлического компонента при изомеризации *n*-пентана. При сравнительно низком парциальном давлении водорода концентрация карбониевых ионов, создаваемая активированным низконатриевым цеолитом, явно выше, чем создаваемая при установлении равновесия между парафином и олефином. Избыточная концентрация карбониевых ионов ведет не только к высокой начальной глубине превращения, но и к нестабильности работы и низкой селективности в благоприятных рабочих условиях (рис. 9.4.2). Из рисунка видно, что включение металлической функции стабилизирует превращение и снижает начальную активность. Это обусловлено более низкой концентрацией олефина и карбониевых ионов в присутствии бифункционального катализатора в результате установления равновесия между парафином и олефином.

Механизм реакции на новом катализаторе показан на рис. 9.4.3. В результате реакций отщепления и переноса иона водорода из *n*-парафинов образуются карбониевые ионы и изопарафины. В адсорбированном состоянии происходят реакции скелетной перегруппировки. Это соответствует горизонтальному пути, показанному на рис. 9.4.3.

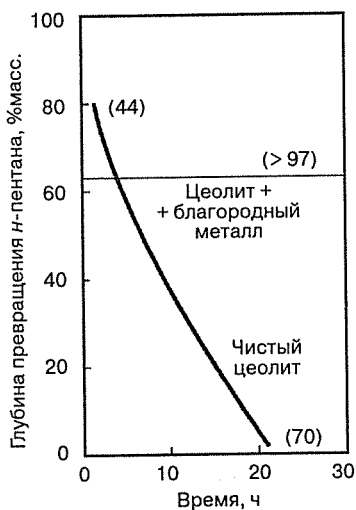


Рис. 9.4.2. Влияние добавки благородного металла на изомеризацию *n*-пентана (в скобках указана избирательность к излишне глубокому крекингу изопентана)

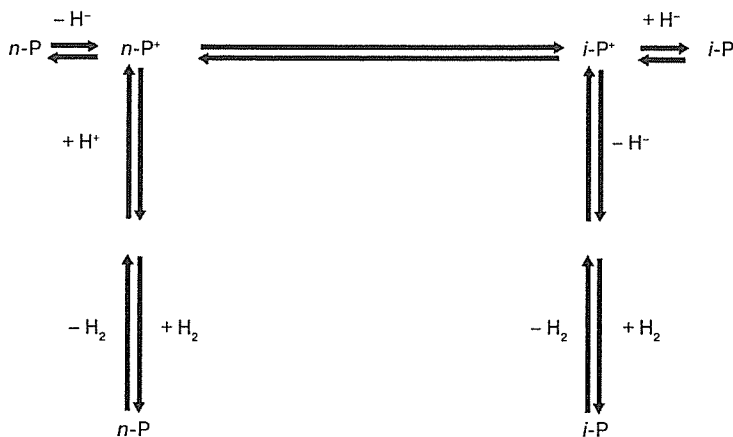


Рис. 9.4.3. Пути реакции изомеризации

Альтернативный путь состоит в том, что *n*-пентан в состоянии карбониевого иона ( $\text{n-P}^+$  или  $\text{i-P}^+$ ) отдает протон с образованием олефина, который в свою очередь гидрируется с образованием парафина (см. два вертикальных пути на рисунке).

Благородный металл даже в ничтожных количествах стабилизирует превращение в изопентан, если он хорошо диспергирован и распределен по поверхности цеолита (табл. 9.4.2). Однако в промышленных условиях его минимальных количеств будет явно недостаточно. Обычно катализатор содержит несколько десятых долей процента благородного металла. Для получения оптимальных результатов важное значение имеют правильные методики приготовления катализатора и пуска.

Таблица 9.4.2. Влияние количества металла на цеолите на гидроизомеризацию *n*-пентана

Число молей металла на 100 г цеолита	Константа скорости первого порядка
0,000	0,12
0,025	1,5
0,25	1,6
2,00	2,0
5,4	2,3

### Описание процесса

Процесс *O-T Zeolitic Isomerization* — это каталитическая изомеризация низкооктанового *n*-пентана или гексана (либо их смеси) в высокооктановые изопарафины, происходящая в паровой фазе в неподвижном слое катализатора. Реакция изомеризации протекает при температурах от 470 до 520 °F (от 245 до 270 °C) и давлениях от 300 до 500 фунт/дюйм<sup>2</sup> (от 21 до 35 кг/см<sup>2</sup>) в присутствии водорода. Необходимое оборудование: реактор, подогреватель, компрессор для сжатия водорода, теплообменник сырья и продукта, холодильник продукта, фазовый сепаратор и колонна стабилизации продукта.

В табл. 9.4.3 показано сравнение процессов каталитического риформинга и *O-T Zeolitic Isomerization*. Далее кратко рассматривается оборудование, необходимое с точки зрения реконструкции существующей установки гидроочистки.

Таблица 9.4.3. Сравнение процессов каталитического риформинга и *O-T Zeolitic Isomerization*

	Каталитический риформинг	Процесс <i>O-T Zeolitic Isomerization</i>
Состав сырья	$C_{7+}$	$C_5-C_6$
Плотность сырья, °API	52–62	88–90
Рабочее давление, фунт/дюйм <sup>2</sup> (кг/см <sup>2</sup> )	200–500 (14–35)	300–500 (21–35)
Рабочая температура, °F (°C)	Около 950 (510)	Около 500 (260)
Массовая скорость подачи сырья	1–5	1–3
Соотношение $H_2/HC$ , моль/моль	5–10	1–4
Производство или расход $H_2$ в н. у., фут <sup>3</sup> на баррель сырья	Производство, 500–1700	Расход, около 70
Теплота реакции	Сильно эндотермическая	Почти изотермическая
Упругость паров по Рейду, фунт/дюйм <sup>2</sup> (кг/см <sup>2</sup> ):		
сырьё	0,7–1,0 (0,05–0,07)	12–14 (0,8–1,0)
продукт	3–6 (0,2–0,4)	13–16 (0,9–1,1)
Регенерация катализатора	Непрерывная с периодом около одного года	Каждые два-три года

**Реакторы.** Реакторы установок каталитического риформинга, рассчитанных примерно на такую же массовую скорость подачи сырья, как и процесс *O-T Zeolitic Isomerization*, не требуют значительной переделки, за исключением демонтажа промежуточных нагревателей. Из-за различий в плотности сырья в реактор изомеризации загружается примерно на 20% меньше катализатора, чем на установку каталитического риформинга.

Если установка изомеризации рассчитывается на меньшую массовую скорость или желательна рециркуляция *n*-парафинов для максимального повышения октанового числа, можно увеличить объем реактора на 25–30%, заменив внутреннюю теплоизоляцию на наружную. Подобную возможность дает меньшая рабочая температура процесса; при этом материал оболочки реактора должен быть проверен на предельные давления и температуры.

**Компрессоры.** Производительность рециркуляционного компрессора установки каталитического риформинга обычно более чем достаточна для процесса изомеризации. Производительность компрессора установки риформинга, работающей при давлении 350 фунт/дюйм<sup>2</sup> (25 кг/см<sup>2</sup>), примерно вдвое превышает требуемую для процесса изомеризации. На установках с двумя компрессорами один из них можно отключить.

В качестве добавочного водорода для процесса изомеризации можно использовать чистый газ установки риформинга. Если последняя дает водород при низком давлении, потребуется компрессор небольшой производительности. При пропускной способности процесса 5000 барр./сут расход добавочного водорода составляет около 500 000 фут<sup>3</sup>/сут в н. у.

**Подогреватели и теплообменники.** Пропускная способность теплообменников и подогревателей обычно отвечает всем существующим требованиям. Межреакторные подогреватели не нужны, так как реакция изомеризации экзотермична.

**Насос подачи сырья.** Вследствие возможных различий в плотности сырья, скорости его подачи, давлении паров и эффективном положительном напоре на всасывании может потребоваться другой насос подачи сырья.

**Стабилизационная колонна.** В процессе изомеризации производится значительно меньше легких фракций, чем при риформинге. Во всяком случае, при переоборудовании установки риформинга в установку изомеризации скорость подачи сырья в стабилизационную колонну будет выше, чем до этого на установке риформинга, — несмотря на то, что выход верхнего продукта несколько снизится. Из-за небольшого количества легких фракций и более высокого давления паров кубового продукта могут потребоваться увеличение скорости орошения или замена тарелок колонны либо и то и другое.

### Промышленная эксплуатация процесса

Потребность в высокооктановом продукте для возмещения потерь октанового числа из-за отказа от свинецсодержащих присадок и снижения содержания бензола в бензинах привлекла дополнительное внимание к процессу изомеризации. Как говорилось выше, процесс *O-T Zeolitic Isomerization* можно при минимальных капитальных затратах приспособить к имеющимся установкам каталитического риформинга и гидропереработки. Переделка этих установок под процесс изомеризации занимает всего лишь от нескольких дней до нескольких недель.

**Промышленные установки.** По состоянию на начало 2002 г. работало свыше 30 установок *O-T Zeolitic Isomerization*, перерабатывающих от 1000 до 13 500 барр./сут сырья. Из них примерно половина реконструирована из установок каталитического риформинга или гидроочистки. Одна из установок собрана из смешанного лишнего нефтеперерабатывающего оборудования, другая (реконструированная) может работать как в режиме риформинга, так и в режиме изомеризации (для этого достаточно пересоединить часть трубопроводной обвязки).

Старейшая из реконструированных установок начала работать в 1970 г. в Ла Специи, Италия. Встроенная в установку каталитического риформинга, она имела общие с ней рециркуляционный компрессор, линию охлаждения продукта и стабилизационную колонну. Такое объединение оборудования зачастую дает возможность сэкономить от 20 до 40% затрат по сравнению с автономно работающими установками изомеризации и риформинга. За 10 лет работы катализатор установки в Ла Специя был четырежды регенерирован на месте. Типичная длительность цикла установок *O-T Zeolitic Isomerization* составляет 3–4 года.

**Типичные показатели.** Изомеризация парафина ограничена равновесием реакции, поэтому однопроходный реактор изомеризации обеспечивает лишь частичное превращение *n*-парафинов. В реакторе парафины  $C_5$ – $C_6$  изомеризуются до почти равновесной смеси, а ароматические углеводороды гидрируются до нафтен, которые, в свою очередь, частично превращаются в парафины. Олефины сырья гидрируются, а парафины  $C_{7+}$  большей частью гидрокрекируются до парафинов  $C_3$ – $C_6$ .

В табл. 9.4.4 и 9.4.5 приведены данные по выходу и свойствам продуктов, капитальным затратам, расходу энергоносителей и показателям работы для типичной установки *O-T Zeolitic Isomerization*. Типичный выход изомеризата  $C_{5+}$  составляет 97–98% по жидкому объему, а октановое число увеличивается на 10–12 единиц и доходит до 77–80.

Встраивание установки риформинга в установку изомеризации с той же пропускной способностью обычно не требует монтажа какого-либо нового основного оборудования. Таким образом, единственные затраты — на новую обвязку и контрольно-измерительное оборудование, на инженерно-технические работы и начальную загрузку катализатора. Капитальные затраты на установку с пропускной способностью 5000 барр./сут составят от 3,0 до 4,5 млн долл. Это всего лишь половина от того, что требуется на сооружение новой установки. Ожидаемый срок службы катализатора составляет 10–15 лет.

**Таблица 9.4.4.** Типичный выход и свойства продуктов установки изомеризации с пропускной способностью 10 000 барр./сут.

Компонент	Сырьё	Продукт
Расход водорода в н. у., 1000 фут <sup>3</sup> /сут (м <sup>3</sup> /ч)	1710 (2018)	—
Выход легких газов в н. у., 1000 фут <sup>3</sup> /сут (м <sup>3</sup> /ч):		
C <sub>1</sub>	—	283 (333)
C <sub>2</sub>	—	152 (180)
C <sub>3</sub>	—	248 (292)
Фракции C <sub>4+</sub> , %об. от сырья:		
<i>i</i> C <sub>4</sub>	0,10	2,50
<i>n</i> C <sub>4</sub>	0,58	1,41
<i>i</i> C <sub>5</sub>	16,84	30,39
<i>n</i> C <sub>5</sub>	29,07	16,17
циклические углеводороды C <sub>5</sub>	1,69	1,24
2,2-диметилбутан	0,51	8,26
2,3-диметилбутан	1,93	3,74
2-метилпентан	12,08	14,43
3-метилпентан	8,80	9,21
<i>n</i> C <sub>6</sub>	19,35	8,24
метилциклопентан	1,95	3,35
циклические углеводороды C <sub>6</sub>	3,41	0,96
бензол	1,75	0,0
C <sub>7</sub>	1,94	0,97
всего	100,00	100,87
Свойства C <sub>4+</sub> :		
плотность	0,659	0,648
упругость паров по Рейду, фунт/дюйм <sup>2</sup> (кг/см <sup>2</sup> )	10,8 (0,8)	14,2 (1,0)
октановое число:		
ОЧи без ТЭС	68,1	79,5
ОЧи + 3 см <sup>3</sup> ТЭС на галлон	88,4	95,5
ОЧм без ТЭС	66,4	77,6
ОЧм + 3 см <sup>3</sup> ТЭС на галлон	87,3	96,3

## ПРОЦЕСС *TIP*

### Общее описание

В некоторых случаях октановое число легких бензиновых фракций требуется повысить больше, чем это может сделать процесс *O-T Zeolitic Isomerization*. Как говорилось выше, процесс *TIP*, сочетающий в себе процессы *O-T Zeolitic Isomerization* и *IsoSiv*, улучшает исследовательское октановое число продукта примерно на 20 единиц, доводя его до 87–90. Установка *TIP* может быть новой либо реконструированной из установки *O-T Zeolitic Isomerization* путем интегрирования в нее процесса *IsoSiv*. Как правило, при реконструкции может быть использовано всё имеющееся оборудование.

**Таблица 9.4.5.** Капитальные затраты, затраты на энергоносители и показатели работы установки изомеризации *O-T Zeolitic Isomerization\**

Статья затрат	Стоимость
Суммарные капитальные затраты, долл. на барр./сут	750
Расход энергоносителей на баррель сырья в сут:	
топливо (КПД 90%), млн БТЕ/ч (млн ккал/ч)	0,0025 (0,0006)
охлаждающая вода при 17 °С, галлон/мин (м³/сут)	0,06 (0,33)
электроэнергия, кВт·ч	0,05
насыщенный пар под давлением 150 фунт/дюйм² (10,5 кг/см²), фунт/ч (кг/ч)	1,1 (0,5)
Расход водорода в н. у., фут³/ч (м³/сут)	4–9 (2,7–6,1)
Типичные показатели:	
ОЧи изомеризата	77–80
выход изомеризата C <sub>5+</sub> , %об.	97–98
срок службы катализатора, лет	10–15

\* Основа для расчета: в пределах границ установки, североамериканское побережье Мексиканского залива, 2001 г., пропускная способность 4–6 тыс. барр./сут.; в капитальных затратах учитываются новая стабилизационная колонна, новая обвязка и контрольно-измерительное оборудование, затраты на инженерно-технические работы и стоимость загрузки катализатора.

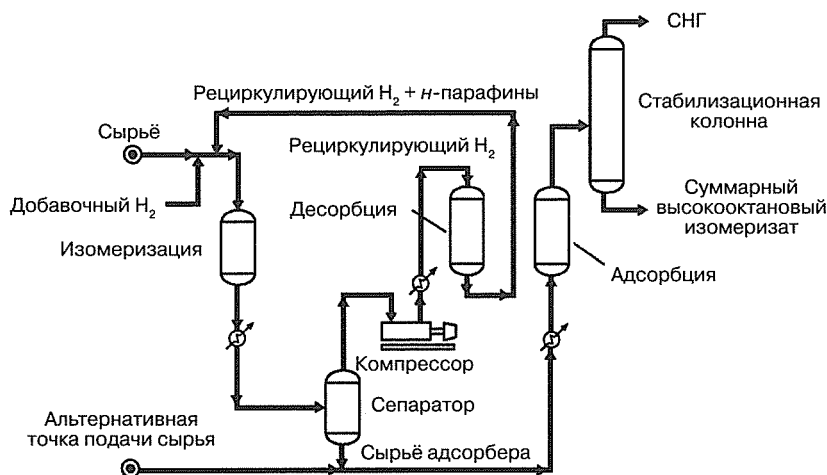
В процессе *TIP* непревращенные парафины улавливаются путем адсорбции и возвращаются в реактор изомеризации. Молекулярные сита избирательно улавливают из изомеризата все непревращенные *n*-парафины и пропускают изомеры с разветвленными цепями. Затем адсорбированные *n*-парафины десорбируются рециркулирующим водородом и поступают прямо в реактор изомеризации. Так как весь процесс протекает в паровой фазе, расход энергоносителей невелик. Процесс осуществляется при постоянном низком давлении. Отложение кокса на адсорбенте предотвращается присутствием водорода на этапе десорбции. В случае отложения кокса в нештатных ситуациях адсорбент, как и катализатор, можно регенерировать на месте.

### Технологическое описание процесса *TIP*

*TIP* — процесс в паровой фазе при постоянном умеренном давлении в интервале от 200 до 500 фунт/дюйм² (от 14 до 35 кг/см²) и умеренных температурах от 475 до 700 °F (от 245 до 370 °С). Для предотвращения коксообразования и деактивации катализатора водород должен присутствовать в процессе под достаточным парциальным давлением. Упрощенная технологическая схема процесса показана на рис. 9.4.4.

Гидроочищенное сырьё смешивается с горячим возвратным водородом и *n*-парафинами C<sub>5</sub>–C<sub>6</sub>, после чего поступает в реактор изомеризации. В свежее сырьё также подмешивают небольшое количество добавочного водорода. Продукт реактора, имеющий состав, близкий к равновесному, охлаждается и испаряется в сепараторе. Жидкий продукт сепаратора, содержащий некоторое количество непревращенных низкооктановых *n*-парафинов, испаряется и пропускается через слой адсорбента на молекулярных ситах, где улавливаются линейные *n*-парафины, возвращаемые в реактор изомеризации. Разветвленные изомеры и циклические углеводороды, диаметры молекул которых превышают диаметр пор молекулярного сита, не могут быть адсорбированы и выходят



Рис. 9.4.4. Технологическая схема процесса *TIP*

из адсорбера практически очищенными от *n*-парафинов. Изомеризат поступает в стабилизационную колонну, где удаляются водород и продукты крекинга, а также пропан и бутан, попавшие в сырьё вместе с добавочным водородом. Газ сепаратора компримируется, проходит через подогреватель и используется для отгонки адсорбированных *n*-парафинов. Водород и десорбированные *n*-парафины смешиваются со свежим сырьём и поступают в реактор изомеризации. Секции изомеризации и адсорбции установки *TIP* имеют общий контур рециркуляции водорода.

Сырьё, содержащее значительные количества гептанов или компонентов, не являющихся *n*-парафинами, может подаваться через альтернативную точку (см. рис. 9.4.4), то есть не сразу в реактор изомеризации, а сначала в адсорбер. Таким образом изогептаны и циклические компоненты получают возможность сразу поступать в конечный изомеризат, минуя реактор изомеризации, где они в противном случае подвергались бы гидрокрекингу до легких газов. Сырьё с низким содержанием *n*-парафинов также лучше пропускать сначала через адсорбер, чтобы отделить циклические компоненты. После этого в реактор изомеризации попадают только адсорбированные *n*-парафины.

Сырьё с высоким содержанием бензола можно перерабатывать в реакторе или сначала пропускать через адсорбер. В реакторе бензол гидрируется до циклогексана, в процессе чего он полностью исчезает. Такое сырьё сначала предварительно гидрируется в отдельном реакторе при высоких объемных скоростях, чтобы отвести от реактора *TIP* теплоту реакции гидрирования. Эта технология получила название *TIP-Plus*. Если сырьё сначала пропускать через адсорбер, высокооктановый бензол будет сразу поступать в конечный изомеризат. В этом случае при необходимости минимизации содержания бензола в адсорбер *TIP-Plus* можно направить продукт секции гидрирования. Чтобы правильно выбрать точку подачи сырья, необходимо оценить целевые значения октанового числа и содержания бензола.

Чтобы свести к минимуму время простоя в ситуациях, когда приходится останавливать установку из-за закоксовывания катализатора или адсорбента, в проекте установки *TIP* обычно предусматривается возможность их окислительной регенерации на месте.

### Сведения о промышленном применении

По состоянию на начало 2002 г. во всём мире работало свыше 30 установок *TIP*. В табл. 9.4.6 и 9.4.7 приведены данные по выходу и свойствам продуктов типичного процесса *TIP*, капитальным затратам, расходу энергоносителей и суммарным эксплуатационным затратам. Для оценки затрат на установку *TIP* с другой скоростью подачи сырья можно возвести отношение пропускных способностей в степень 0,6 и умножить на затраты, приведенные в табл. 9.4.7. Расход энергоносителей, катализатора и адсорбента возрастает прямо пропорционально скорости подачи сырья.

**Таблица 9.4.6.** Типичный выход и свойства продуктов установки *TIP*, перерабатывающей 10 000 барр./сут сырья

Компонент	Свежее сырьё в реактор	Сырьё адсорбера	Возвратные парафины	Товарный изомеризат
Расход $H_2$ в н.у., 1000 фут <sup>3</sup> /сут (м <sup>3</sup> /ч)	1844 (2175)	—	—	—
Выход легкого газа в н. у., 1000 фут <sup>3</sup> /сут (м <sup>3</sup> /ч):				
$C_1$	—	161 (190)	—	—
$C_2$	—	69 (81)	—	—
$C_3$	—	264 (311)	—	—
Фракция $C_{4+}$ , барр./сут:				
$iC_4$	10	337	194	288
$nC_4$	58	1035	1247	136
$iC_5$	1684	5254	1446	4523
$nC_5$	2907	3188	3411	142
циклические углеводороды $C_5$	169	153	33	132
2,2-диметилбутан	51	1052	215	910
2,3-диметилбутан	193	528	98	458
2-метилпентан	1208	2042	368	1771
3-метилпентан	880	1307	230	1134
$nC_6$	1935	1272	1301	22
метилциклопентан	195	397	68	344
циклические углеводороды $C_6$	341	113	19	98
бензол	175	0	0	0
$C_7$	194	103	15	89
всего	10 000	16 781	8645	10 047
Свойства фракций $C_{4+}$ :				
плотность	0,659	0,642	0,632	0,640
упругость паров по Рейду, фунт/дюйм <sup>2</sup> (кг/см <sup>2</sup> )	10,8 (0,8)	16,7 (1,2)	20,6 (1,4)	19,2 (1,3)
октановое число:				
ОЧи без ТЭС	68,1	79,7	70,7	88,3
ОЧи + 3 см <sup>3</sup> ТЭС на галлон	88,4	95,6	90,1	100,9
ОЧм без ТЭС	66,4	77,7	69,4	85,8
ОЧм + 3 см <sup>3</sup> ТЭС на галлон	87,3	96,4	90,4	102,5

Таблица 9.4.7. Процесс *TIP*: экономические показатели и расход энергоносителей

Показатель	Затраты
Экономические показатели:	
капитальные затраты*, долл. на барр./сут	3200–4000
затраты на катализатор и адсорбент, долл. на барр./сут	240
Расход энергоносителей:	
расход топлива (КПД печи 90%), млн БТЕ/ч (млн ккал/ч)	31 (7,8)
охлаждающая вода при 31 °F (17 °C), галлон/мин (м³/сут)	396 (2159)
электроэнергия, кВт · ч	1455
пар под давлением 150 фунт/дюйм² (10,5 кг/см²), фунт/ч (кг/ч)	6,2 (2,8)
Расход водорода (70%-ной чистоты) в н. у., 1000 фут³/ч (1000 м³/сут)	26 (17,7)

\* В пределах границ установки, североамериканское побережье Мексиканского залива, 2001 г., пропускная способность 4–6 тыс. барр./сут.

### Отходы и выбросы

Процессы *O-T Zeolitic Isomerization* и *TIP* не создают отходов или выбросов. При стабилизации продукта образуются небольшие количества СНГ ( $C_3 + C_4$ , обогащенные  $iC_4$ ) и верхний продукт ( $H_2 + C_1 + C_2$ ). Последний обычно используется в качестве топлива. СНГ представляет собой ценный побочный продукт, используемый в других процессах на НПЗ.

## Глава 9.5

### ПРОЦЕСС *PAR-ISOM* КОМПАНИИ *UOP*

Нельсон А. Кушер  
*UOP LLC*  
*Des Plaines, Illinois*

Легкие прямогонные бензиновые фракции содержат главным образом углеводороды  $C_5$  и  $C_6$ , а также некоторые компоненты  $C_7$ . Они высокопарафинисты и имеют чистое исследовательское октановое число от 60 до 70. Эту фракцию, составляющую около 10% компонентов бензинов в США, обычно улучшают путем изомеризации парафинов.

Наиболее экономичный способ улучшения легких бензиновых фракций — процесс *Penex*. В нем применяется высокоактивный алюмохлоридный катализатор, дающий изомеризат с октановым числом от 82 до 85. Однако он чувствителен к примесям и не подлежит восстановлению.

Если имеется простаивающее оборудование для гидропереработки, например старые установки каталитического риформинга или гидрообессеривания, можно реконструировать его для осуществления процесса *O-T Zeolitic Isomerization*, ранее известного под названием *Hysomer*. Реконструкция осуществляется быстро и при небольших затратах; реконструированная установка способна повысить октановое число легких бензиновых фракций на 10–12 единиц. Цеолитные катализаторы устойчивы к примесям и хорошо восстанавливаются, но работают при сравнительно высоких температурах, ограничивающих максимально достижимое октановое число.

С промышленным внедрением процесса *Par-Isom* появился еще один вариант изомеризации легких парафинов. Ключевая особенность этого процесса — катализатор *LPI-100*. Это высокоэффективный катализатор на сульфатированных оксидах металлов с активностью, близкой к активности алюмохлоридных катализаторов, но выгодно отличающийся от них прочностью и регенерируемостью. Базовую рецептуру катализатора *LPI-100* первоначально разработали *Cosmo Research Institute* и *Mitsubishi Heavy Industries* в Японии. Процесс *Par-Isom* доводит октановое число легких бензиновых фракций до 79–82 единиц.

### ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА

Процесс *Par-Isom* специально предназначен для каталитической изомеризации пентанов, гексанов и их смесей. Реакции происходят в присутствии водорода в неподвижном слое катализатора при рабочих условиях, способствующих изомеризации и замедляющих гидрокрекинг. Установка работает при умеренных температурах и давлениях.

Теоретически катализатор изомеризации преобразует все парафины сырья в высокооктановые разветвленные структуры —  $nC_5$  в изопентан и  $nC_6$  в 2,2- и 2,3-диметилбутан. Реакция регулируется термодинамическим равновесием, более благоприятным при низких температурах. Температура в процессе *Par-Isom* выше, чем в процессе *Penex*, но ниже, чем в процессе *Once-Through Zeolitic Isomerization*. Поэтому наивысшее октановое число дает процесс *Penex*, за ним идет процесс *Par-Isom*, и меньше всего повышает октановое число процесс *Once-Through Zeolitic Isomerization*.

В табл. 9.5.1 показан типичный состав сырья и продуктов  $C_5$ – $C_6$  установки *Par-Isom*. При изомеризации парафинов  $C_5$  имеет место взаимопревращение  $n$ -пентана и изопен-

тана. Изомеризация парафина  $C_6$  происходит несколько сложнее. Так как образование 2- и 3-метилпентана и 2,3-диметилбутана ограничивается равновесием, чистым результатом реакции является главным образом превращение *n*-гексана в 2,2-диметилбутан. Весь бензол сырья гидрируется до циклогексана, а между метилциклопентаном и циклогексаном устанавливается термодинамическое равновесие. Октановое число повышается на 13,7 единиц.

**Таблица 9.5.1.** Типичный выход и свойства продуктов установки изомеризации *Par-Isom* с пропускной способностью 10 000 барр./сут.

Расход водорода в н. у., тыс. фут <sup>3</sup> /сут	1602	
Выход легких газов в н. у., тыс. фут <sup>3</sup> /сут:		
$C_1$	137	
$C_2$	67	
$C_3$	246	
Компонент	Сырьё	Продукт
Поток, барр./сут:		
$iC_4$	10	278
$nC_4$	58	135
$iC_5$	1684	3185
$nC_5$	2907	1368
циклические углеводороды $C_5$	169	169
2,2-диметилбутан	51	984
2,3-диметилбутан	193	461
2-метилпентан	1208	1555
3-метилпентан	880	903
$nC_6$	1935	572
метилциклопентан	195	216
циклические углеводороды $C_6$	341	121
бензол	175	0
$C_7$	194	86
<b>Всего</b>	<b>10 000</b>	<b>10 033</b>
Свойства $C_{4+}$ :		
плотность	0,659	0,647
упругость паров по Рейду, фунт/дюйм <sup>2</sup> (кг/см <sup>2</sup> )	10,8 (0,8)	14,6 (1,0)
октановое число:		
ОЧи без ТЭС	68,1	81,8
ОЧи + 3 см <sup>3</sup> ТЭС на галлон	88,4	97,1
ОЧм без ТЭС	66,4	79,9
ОЧм + 3 см <sup>3</sup> ТЭС на галлон	87,3	97,8

## ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ПРОЦЕССА

Технологическая схема процесса *Par-Isom* показана на рис. 9.5.1; она идентична схеме процесса *O-T Zeolitic Isomerization*. Так как процессы работают в одном и том же интервале давлений, можно считать, что катализатор *LPI-100* просто заменяет *HS-10*, что дает повышение октанового числа на 2–3 единицы.

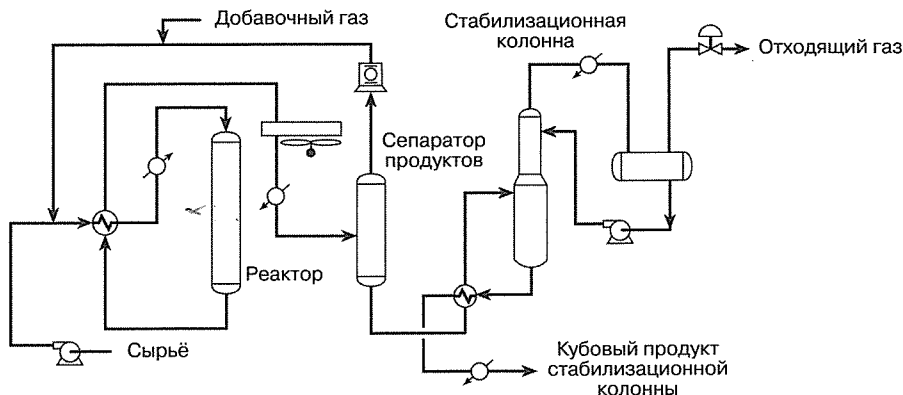


Рис. 9.5.1. Технологическая схема процесса *Par-Isom*

Сырьё смешивается с добавочным и возвратным водородом. Затем реакционная смесь поступает в теплообменник, где нагревается до температуры реакции. Для процесса *Par-Isom* подогреватель прямого нагрева не нужен, так как температура реакции для катализатора *LPI-100* значительно ниже, чем для цеолитного. Источником тепла в теплообменнике является обычно горячее масло или пар высокого давления. Подогретая смесь подается в реактор изомеризации.

Поток из реактора охлаждается и поступает в сепаратор, где возвратный водород отделяется от других продуктов. Извлеченный водород рециркуляционным компрессором возвращается в реакционную секцию. Жидкий продукт сепаратора поступает в стабилизационную колонну, где отделяются легкие фракции и растворенный водород. Стабилизированный изомеризат можно сразу использовать как компонент бензина.

В другом варианте нижний продукт стабилизационной колонны подвергается фракционированию в деизогексанизаторе, из которого в виде бокового погона отбирается концентрированная смесь *n*-гексана и низкооктановых метилпентанов. Этот погон смешивается со свежим сырьем и подается в реактор *Par-Isom*. Верхний продукт деизогексанизатора, состоящий главным образом из изопентана, 2,2-диметилбутана и 2,3-диметилбутана, извлекается для использования в качестве компонента бензина. Кубовый продукт колонны, состоящий из нафтен  $C_6$  и фракций  $C_7$ , используется как компонент бензина или как сырьё установки риформинга. Схема позволяет получать продукты с октановым числом от 85 до 87.

## КАТАЛИЗАТОРЫ

Сульфатированные металлооксидные катализаторы относятся к твердым суперкислотам и проявляют высокую активность в реакциях изомеризации парафинов. Они составляют основу нового поколения катализаторов изомеризации и в последние годы активно обсуждаются в научной литературе. Наиболее распространенными из них являются ок-

сиды олова ( $\text{SnO}_2$ ), циркония ( $\text{ZrO}_2$ ), титана ( $\text{TiO}_2$ ) и железа ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), сульфатированные серной кислотой или сульфатом аммония. Сульфатированный оксид алюминия не проявляет активность в реакциях углеводородов.

С появлением *LPI-100* началось промышленное применение сульфатированных металлооксидных катализаторов. *LPI-100* значительно активнее, чем обычные цеолитные катализаторы; различие в активности выражается примерно на  $150^\circ\text{F}$  ( $85^\circ\text{C}$ ) меньшей температурой реакции. Более низкая температура реакции позволяет получать из типичного сырья продукт с октановым числом, равным примерно 82, что на 3 единицы больше, чем могут дать цеолитные катализаторы. *LPI-100* механически прочен и не деактивируется необратимо водой или оксигенатами из сырья. Его можно полностью регенерировать путем простого окислительного процесса, сравнимого с процессом восстановления цеолитных катализаторов. Высокая активность сульфатированного металлооксидного катализатора делает его идеально подходящим для 1) реконструкции существующих установок изомеризации на цеолитных катализаторах в целях повышения пропускной способности; 2) реконструкции простаивающих установок гидроочистки и риформинга для перевода их на процесс изомеризации и 3) новых установок в случаях, когда не требуется высокая производительность алюмохлоридных катализаторов или когда стабильности катализатора угрожают примеси в сырье.

## ОПЫТ ПРОМЫШЛЕННОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ

В 2002 г. работало восемь установок *Par-Isom*, перерабатывающих от 900 до 7500 барр./сут сырья. Еще три установки находились на различных стадиях проектирования и сооружения.

В табл. 9.5.2 приведены данные по капитальным затратам и расходу энергоносителей для вновь сооружаемой установки *Par-Isom*. Заметим, что переоборудование установки *O-T Zeolitic Isomerization* в установку *O-T Par-Isom* с той же пропускной способностью не требует каких-либо кардинальных изменений.

**Таблица 9.5.2.** Показатели и расход энергоносителей для процесса *O-T Par-Isom*\*

Показатель	Расход
Экономические показатели:	
капитальные затраты на новую установку, долл. на барр./сут	870
Расход энергоносителей, на барр./сут:	
электроэнергия (только для новых установок), кВт·ч	0,07
топливо (только при реконструкции, КПД 90%), БТЕ/ч (ккал/ч)	240 (61)
охлаждающая вода $17^\circ\text{C}$ , галлон/мин ( $\text{м}^3/\text{сут}$ )	0,03 (0,16)
пар промежуточного давления, фунт/ч (кг/ч)	1,00 (0,46)
пар низкого давления, фунт/ч (кг/ч)	1,21 (0,55)
расход водорода в н. у., фут <sup>3</sup> /ч ( $\text{м}^3/\text{сут}$ )	4–9 (2,7–6,1)
Типичные производственные показатели:	
ОЧи изомеризата без ТЭС	79–82
выход изомеризата $\text{C}_{5+}$ , %об.	97–98
ожидаемый срок службы катализатора, лет	5–10

\* Основа для расчета: в пределах границ установки, североамериканское побережье Мексиканского залива, 2002 г., пропускная способность 10 000 барр./сут, с учетом стабилизационной колонны.

## ОТХОДЫ И ВЫБРОСЫ

Процесс *Par-Isom* не создает отходов и выбросов. При стабилизации продукта образуются небольшие количества СНГ ( $C_3 + C_4$ , обогащенные  $iC_4$ ) и верхний продукт ( $H_2 + C_1 + C_2$ ). Последний обычно используется в качестве топлива. СНГ представляет собой ценный побочный продукт, применяемый в других процессах.



## **Часть X**

# **ПРОЦЕССЫ РАЗДЕЛЕНИЯ**



# Глава 10.1

## ТЕХНОЛОГИЯ ОПЕРАТИВНОЙ ЗАМЕНЫ КАТАЛИЗАТОРА КОМПАНИИ *CHEVRON LUMMUS* *GLOBAL* ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ СЫРЬЯ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ МЕТАЛЛОВ

Дэвид Э. Ирлс  
*Chevron Lummus Global*  
*Richmond, California*

### ВВЕДЕНИЕ

Необходимость частой замены катализатора может сделать неэкономичными процессы гидроочистки в неподвижном слое катализатора дешевого остаточного сырья с высоким содержанием металлов. Компания *Chevron Lummus Global (CLG)* разработала технологию оперативной (то есть безостановочной) замены катализатора (ОЗК), позволяющую удалять металлы из сырья перед его переработкой на установке гидроочистки остатков (ГОО). Возможность добавлять и отбирать катализатор из реактора высокого давления без его остановки позволяет перерабатывать более тяжелое сырьё с повышенным содержанием металлов или достигать большей глубины обессеривания, сохраняя при этом длительность рабочего цикла неподвижного слоя и улучшая свойства продуктов.

### ИСТОРИЯ ПРОЦЕССА

Разработка технологии ОЗК началась в 1979 г. как часть работ по исследованию новых концепций, которые можно было бы применить для переработки синтетических и тяжелых топлив. Большинство из этих альтернативных топлив трудно улучшить до такой степени, чтобы они отвечали всем требованиям, предъявляемым к моторным топливам. Они обычно содержат много азота, серы и металлов и очень быстро деактивируют катализатор. Поэтому применять для их улучшения обычные процессы гидроочистки в неподвижном слое неэкономично. *CLG* установила, что если бы катализатор непрерывно перемещался по реактору, то его активность можно было бы поддерживать, не останавливая установку. В таком реакторе металлоемкость катализатора можно использовать теоретически полностью, что позволяет уменьшить размеры установки ГОО и снизить общие эксплуатационные расходы.

Применяя модель холодного течения и проведя испытание катализаторов, *CLG* показала, что надлежащая конструкция оборудования позволяет осуществить указанные улучшения процесса. Осуществимость процесса была доказана в 1985 г. эксплуатацией демонстрационной установки с пропускной способностью 200 барр./сут на НПЗ *ChevronTexaco* в Ричмонде. Особенно важное значение для успеха процесса имело доказательство возможности надежной работы запорной системы при высоких температурах и давлениях, необходимых для переработки остатков.

## ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА

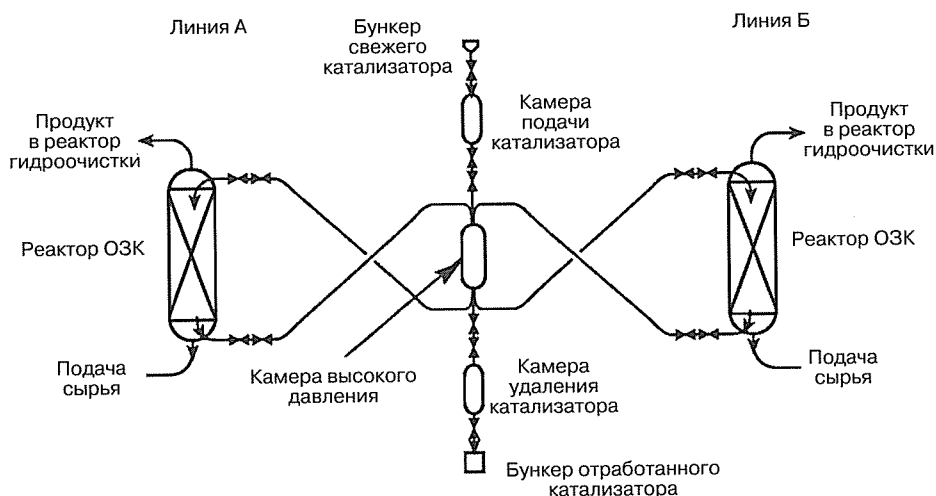
Процесс ОЗК — технология удаления металлов и других примесей из сырья, движущегося противоточно катализатору, перед подачей его в реакторы гидроочистки. Сырьё и водород движутся в реакторе вверх, а катализатор — вниз. Из сырья удаляются металлы и углеродный остаток, которые могут вызвать забивание и потерю активности катализатора установок гидроочистки в неподвижном слое. На рис. 10.1.1 показана реакторная система, в том числе оборудование для загрузки и выгрузки катализатора. Реакторы ОЗК можно спарить для обслуживания двух параллельно работающих реакторов неподвижного слоя. В этом случае достаточно одной системы транспортировки катализатора, которая будет обслуживать оба реактора.

### Система транспортировки катализатора

В системе с параллельно работающими реакторами выгрузка и загрузка катализатора для каждого реактора ОЗК производится в среднем один раз в неделю. Количество перемещаемого катализатора составляет от 1,5 до 8% катализатороемкости реактора. Оно определяется содержанием никеля и ванадия в сырье, а также концентрацией этих металлов в удаляемом катализаторе. Скорость перемещения катализатора регулируется с учетом изменения эксплуатационных требований. После того как потребности определены, для поддержания активности катализатора его периодически добавляют и отбирают по графику.

Все действия, необходимые для перемещения катализатора, осуществляются под управлением компьютеризованного автоматического контроллера, что сводит к минимуму необходимость наблюдения со стороны оператора и обеспечивает соблюдение требуемой последовательности действий. Следить за работой системы перемещения катализатора можно с пульта оператора установки гидроочистки.

Перемещение катализатора осуществляется в несколько шагов без прерывания работы установки. Ниже приведена их последовательность.



**Рис. 10.1.1.** Реакторная система ОЗК. Катализатор добавляется и удаляется из реактора высокого давления во время его работы, что дает возможность перерабатывать дешевое остаточное сырьё с высоким содержанием металлов

1. Свежий катализатор самотеком поступает в камеру подачи.
2. В камере подачи свежий катализатор смешивается с промывной жидкостью (обычно ТГ), и эта смесь в виде эмульсии перемещается в камеру высокого давления.
3. Затем камера подачи изолируется, а камера высокого давления сообщается с верхом реактора ОЗК.
4. Свежий катализатор перемещается в виде эмульсии в верх реактора ОЗК.
5. После завершения перемещения, определяемого по уровню в камере высокого давления, линии и задвижки промываются для удаления остатков катализатора и камера высокого давления отсекается от реактора.

Отработанный катализатор отбирается снизу реактора аналогичным способом в такой последовательности:

1. Камера высокого давления сообщается с низом реактора ОЗК.
2. Отработанный катализатор в виде эмульсии в сырье отбирается с низа реактора. После перемещения требуемого количества, что определяется по уровню в камере высокого давления, отбор прекращается, а задвижки и линии промываются.
3. Задвижки закрываются, камера высокого давления отсекается от реактора, и давление в ней сравнивается. Отработанный катализатор отмывается от остаточного сырья и охлаждается.
4. Катализатор в виде эмульсии поступает в камеру удаления, где промывочная жидкость сливается.
5. Отработанный катализатор самотеком поступает в бункер для последующего удаления.

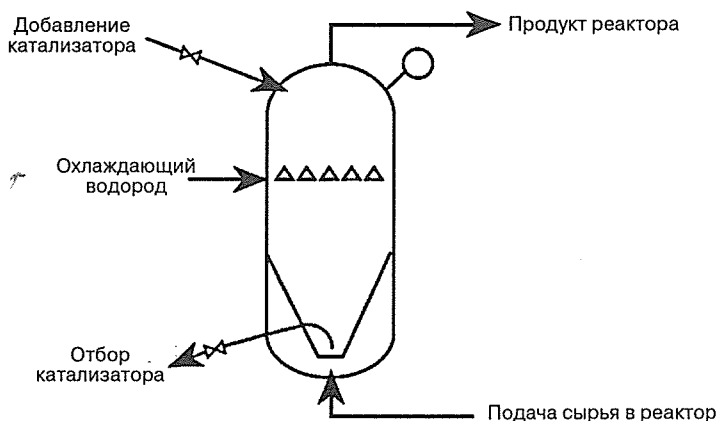
Низкая скорость перемещения катализатора в составе эмульсии предотвращает его истирание и защищает от эрозии линии и задвижки. Линии перемещения катализатора имеют меньшее сечение, чем главные технологические линии, и оборудованы специальными полнопроходными задвижками. Для уменьшения износа задвижки перед закрытием промываются для удаления остатков катализатора.

## Реактор ОЗК

Эскиз реактора ОЗК показан на рис. 10.1.2. Слой катализатора в реакторе, по существу, неподвижен и перемещается вниз лишь периодически. Уровень катализатора в реакторе отслеживается датчиком, расположенным сверху аппарата. При добавлении сверху свежего катализатора в основание реактора подается сырьё. Катализатор и сырьё движутся противоточно, и наиболее загрязненная и активная часть сырья контактирует сначала с наиболее отработанной частью катализатора. Восходящий поток сырья в определенной степени разрыхляет и приподнимает слой. При этом улучшается контакт сырья с катализатором, уменьшается возможность образования пробок и создается устойчивый перепад давлений, обеспечивающий оптимальную структуру потока в реакторе. Из основания реактора отбирается полностью отработанный катализатор.

Воронка специальной конструкции внизу реактора обеспечивает пробковый режим течения катализатора к точке отбора. Такой режим гарантирует удаление из реактора наиболее загрязненной металлом и наименее активной части катализатора. Соответственно, максимизируется активность катализатора в реакторе и снижаются затраты.

Закупорка слоя — одна из наиболее распространенных причин преждевременной остановки установок гидроочистки в неподвижном слое. Отложение твердых частиц и активных металлов в верхних слоях реактора вызывает рост перепада давлений и нарушение распределения потока жидкости и газа. Это, в свою очередь, может привести



**Рис. 10.1.2.** Схема реактора ОЗК. Противоточное движение реагентов и катализатора через реактор обеспечивает отбор наиболее отработанной части катализатора, что уменьшает его расход и затраты

к появлению локальных зон перегрева и ускоренному образованию кокса. Остроту этих проблем на установках гидроочистки в неподвижном слое радикально снижают нижеперечисленные особенности процесса ОЗК.

1. Большая часть активных металлов задерживается катализатором реактора ОЗК и не попадает на установку гидроочистки в неподвижном слое.
2. Твердые частицы, содержащиеся в сырье, не задерживаются слоем реактора ОЗК, но проходят через установку гидроочистки в неподвижном слое.

Разделение проблем улавливания твердых частиц и металлов позволяет оптимизировать сортированную загрузку катализатора в реакторы установок гидроочистки. В результате проблема загрязнения металлами и коксом реакторов установок гидроочистки большей частью нейтрализуется высокой гидродеметаллизирующей активностью катализатора установки ОЗК.

Реакторы ОЗК работают при тех же температурах (около 730 °F (388 °C) и давлениях (около 2000 фунт/дюйм<sup>2</sup> (140 кг/см<sup>2</sup>)), что и последующие реакторы гидроочистки. Таким образом, реакторы ОЗК легко и экономично встраиваются в схему переработки, так как они могут использовать общие с реакторами гидроочистки контуры циркуляции водорода, насосы подачи и подогреватели сырья.

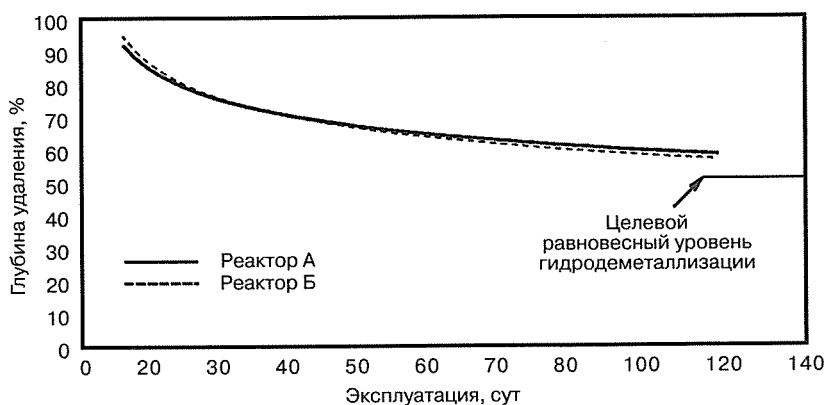
## Катализатор

Катализаторы *CLG* для обессеривания атмосферных и вакуумных остатков разрабатываются совместным предприятием *ChevronTexaco* и *Grace Davison* — компанией *Advanced Refining Technology*. *CLG* и *ART* разработали специальный катализатор с частицами сферической формы, отвечающий требованиям реактора ОЗК. Вот эти требования:

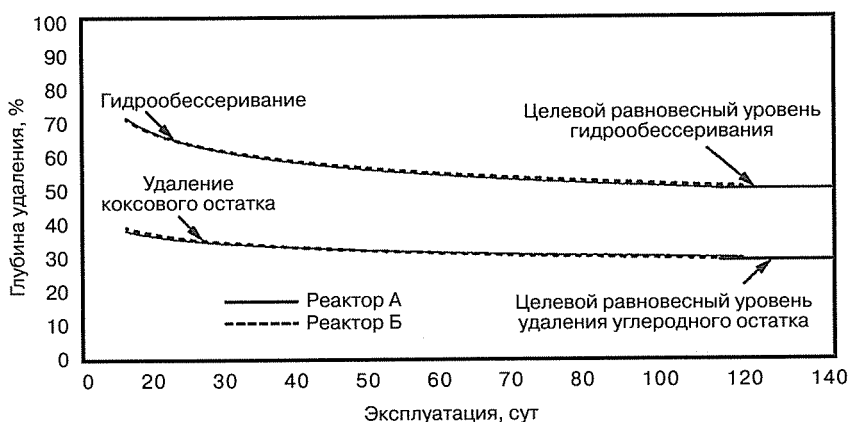
- высокая гидродеметаллизирующая активность и металлоемкость для уменьшения объема последующего реактора гидроочистки и расхода катализатора в нем;
- удовлетворительная активность при гидрообессеривании и удалении углеродного остатка для снижения коксообразования;
- прочность и твердость для меньшего измельчения;
- однородность форм и размеров частиц, облегчающая перемещение катализатора и способствующая стабильной работе слоя.

Со времени промышленного внедрения в 1992 г. катализатор продемонстрировал низкий износ, высокую прочность на смятие и исключительную избирательность при деметаллизации остатков. Глубина удаления  $Ni + V$  превышала 60% в течение первых 60 сут работы и затем постепенно снижалась до ожидаемого равновесного уровня около 50% (рис. 10.1.3). При промышленной эксплуатации катализатор регулярно проверяется на содержание никеля и ванадия. Анализы подтверждают, что из реактора отбирается только наиболее отработанная часть катализатора — фактор, особенно важный для снижения затрат и расхода катализатора.

Хотя главной задачей реактора ОЗК является продление срока службы катализатора последующего реактора гидроочистки путем глубокой деметаллизации сырья, катализатор ОЗК обеспечивает также достаточно большую глубину удаления серы и углеродного (коксового) остатка, что видно из рис. 10.1.4. Глубина удаления серы обычно стабилизируется около целевого равновесного значения 50%, а глубина удаления углеродного



**Рис. 10.1.3.** Глубина гидродеметаллизации в реакторе ОЗК. Поддержание постоянной большой глубины удаления металлов в течение всего цикла снижает расход катализатора и оптимизирует его работу

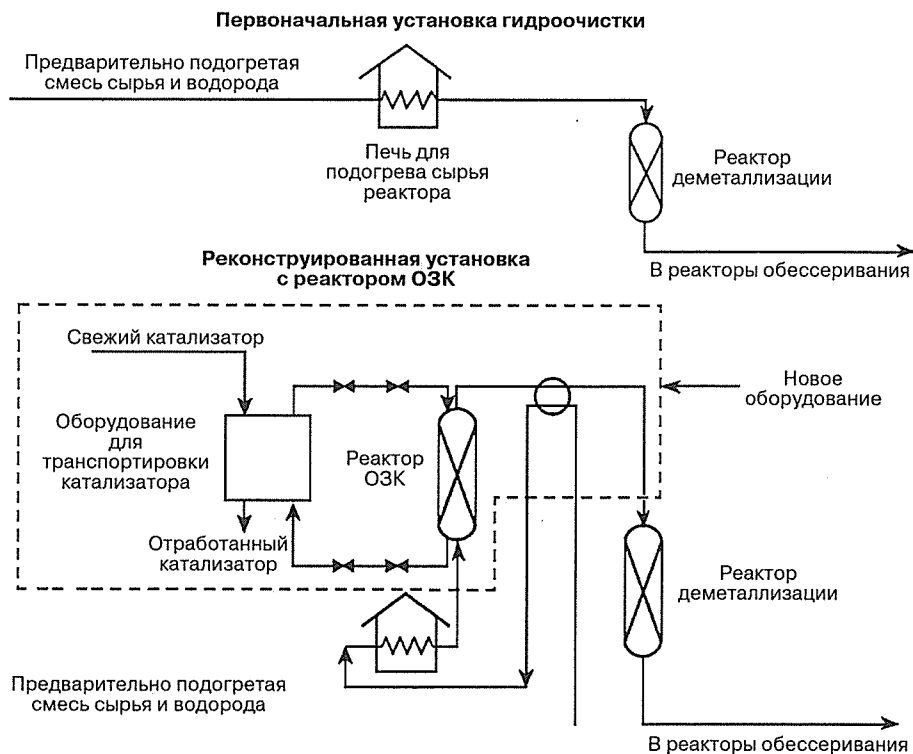


**Рис. 10.1.4.** Глубина гидрообессеривания и удаления коксового остатка в реакторах ОЗК. Способность реакторов ОЗК хорошо удалять серу и углеродный остаток позволяет оптимизировать использование катализатора в реакторах гидроочистки

остатка — около целевого равновесного значения 30%. Всё это значительно улучшает общие показатели работы комплекса ОЗК/ГОО и существенно продлевает срок службы катализатора реакторов гидроочистки.

## ПРОМЫШЛЕННОЕ ПРИМЕНЕНИЕ

Процесс ОЗК применяется с 1992 г. Первая установка представляла собой модернизированную установку гидроочистки на НПЗ компании *Indemitsu Kosan Company, Ltd.* (IKC) в Айши (рис. 10.1.5). Проектирование установки выполнила *Chiyoda Corporation*. Установка гидроочистки в Айши состоит из двух параллельно работающих реакторов с суммарной пропускной способностью 50 000 барр./сут атмосферных остатков; продукт затем подается на установку FCC. До оборудования установки реактором ОЗК она могла перерабатывать атмосферные остатки легкой аравийской нефти. Модернизация реактором ОЗК позволила IKC перейти на переработку более дешевой смеси, состоящей из равных количеств атмосферных остатков аравийской легкой и тяжелой нефтей, не жертвуя при этом качеством производимого сырья для крекинга и сроком службы катализатора гидроочистки. В табл. 10.1.1 показано, как после дооборудования установки реакторами ОЗК появилась возможность увеличить скорость подачи сырья, возрос выход бензиновых фракций и газойля и улучшились свойства сырья для каталитического



**Рис. 10.1.5.** Модернизация установки гидроочистки в Айши реакторами ОЗК, заключающаяся в дооборудовании реактором ОЗК и теплообменниками сырья, а также в монтаже общего оборудования транспортировки катализатора (срок модернизации — меньше месяца)

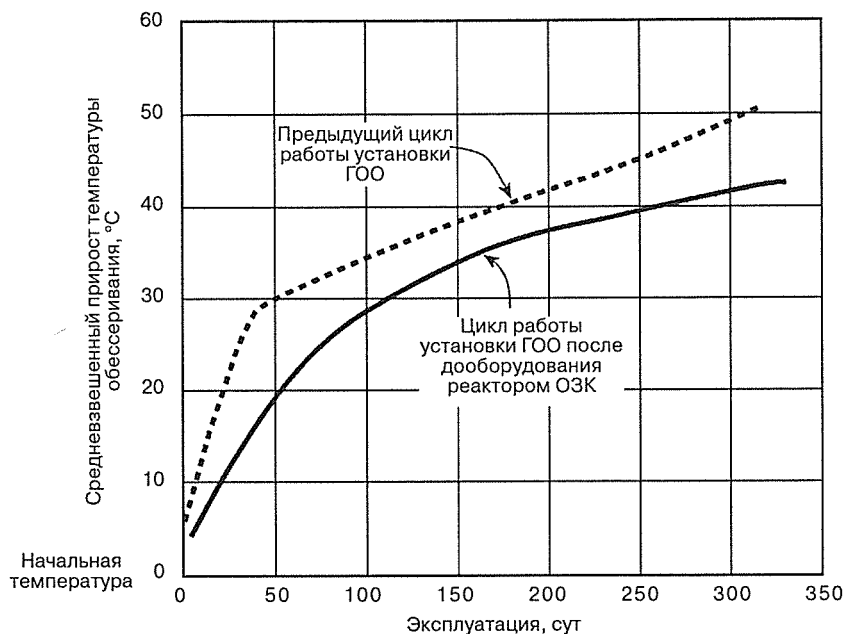


крекинга. Кроме того, реакторы ОЗК улучшили активность катализатора гидроочистки и снизили скорость его загрязнения (рис. 10.1.6).

**Таблица 10.1.1.** Улучшение показателей работы установки гидроочистки в Айши после дооборудования реактором ОЗК

	Показатели работы	
	после установки реактора ОЗК	до установки реактора ОЗК
Скорость подачи атмосферных остатков, барр./сут	50 000	45 000
Свойства:	Сырьё ОЗК	Сырьё ГОО
плотность, °API	13,6*	15,1
содержание серы, %масс.	3,5	3,1
коксуемость по Конрадсону, %масс.	11	10
содержание Ni + V, г/т	75	52
Свойства сырья FCC:		
содержание серы, %масс.	0,29	0,34
коксуемость по Конрадсону, %масс.	4,6	4,7
содержание Ni + V, г/т	10	10
Глубина крекинга до бензиновых фракций и газойля, %об.	20	15,5
Глубина удаления углеродного остатка, %масс.	67	61
Длительность цикла, лет	1	1

\* Для экономии перерабатывалась сырая нефть тяжелее на 2 °API.

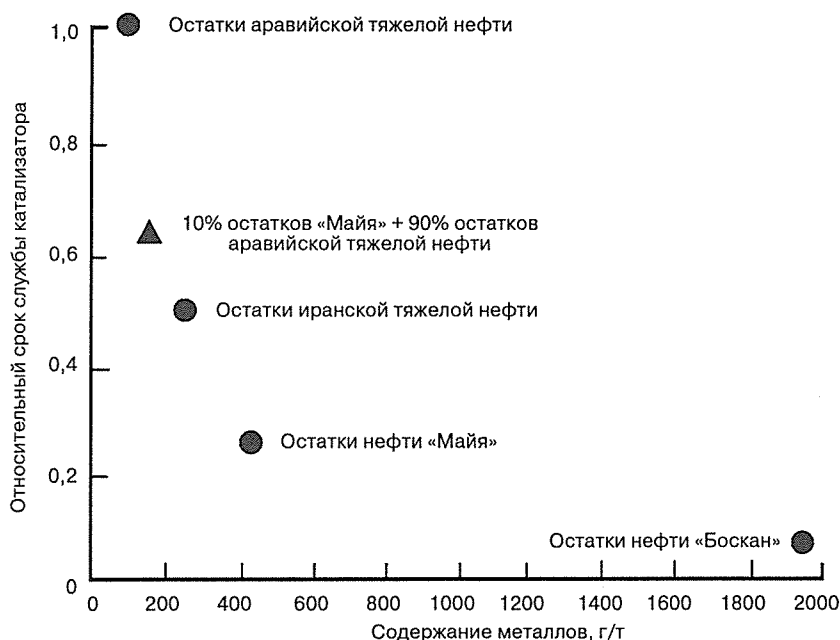


**Рис. 10.1.6.** Улучшение показателей работы катализатора после дооборудования установки гидроочистки реактором. Добавление реактора ОЗК, кроме улучшения активности катализатора, позволило переключить установку гидроочистки в Айши на переработку более дешевого тяжелого сырья

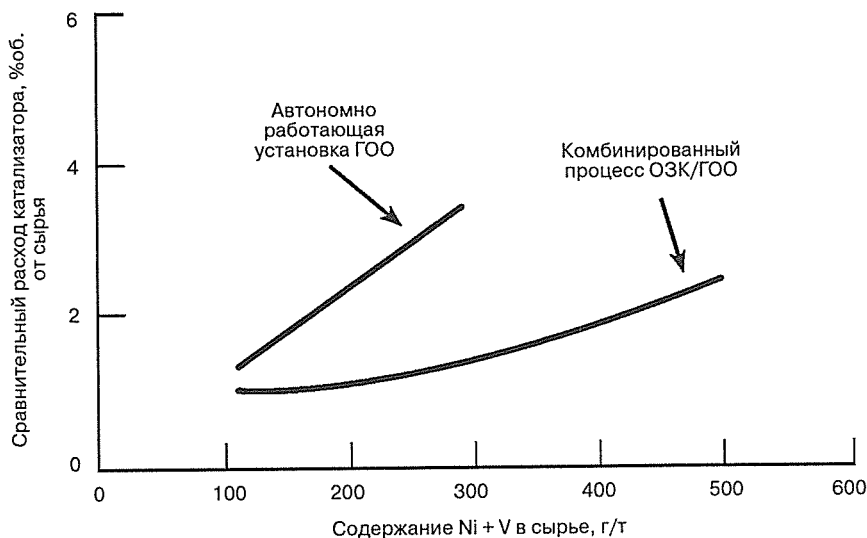
## ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ ПРОЦЕССА

За решением дополнить технологическую схему гидроочистки процессом ОЗК стоит стремление перерабатывать более тяжелое и загрязненное металлами сырьё, что обусловлено изменениями в структуре поставок сырой нефти и необходимостью более глубокого превращения остаточного сырья. При содержании металлов выше 100 г/т срок службы катализатора гидроочистки сокращается настолько, что процесс становится неэкономичным. На рис. 10.1.7 показано, как снижается относительный срок службы катализатора процесса гидроочистки в неподвижном слое с увеличением общего содержания металлов в остаточном сырье.

После введения технологии ОЗК в схему переработки общий расход катализатора становится меньше, чем для автономно работающей установки гидроочистки. На рис. 10.1.8 показан расход катализатора на автономной установке гидроочистки в сравнении с комбинированной схемой ОЗК/ГОО. Экономия, даваемая реактором ОЗК, становится особенно выраженной, когда содержание металлов в сырье приближается к 200 г/т. Суммарный расход катализатора меньше, так как из реактора ОЗК удаляется только наиболее насыщенная металлами его часть. В реакторе с неподвижным слоем катализатор с низким содержанием металлов приходится удалять в конце цикла вместе с отработанным. В комбинированной схеме переработки катализатор используется полностью, так как из реактора ОЗК удаляется только отработанная его часть, что снижает суммарные затраты на катализатор в расчете на баррель переработанного сырья. Что удивительно, снижается также и количество отработанного катализатора на единицу массы уловленных ме-



**Рис. 10.1.7.** Зависимость относительного срока службы катализатора процесса гидроочистки атмосферных и вакуумных остатков от концентрации металлов в сырье. Обычный процесс гидроочистки в неподвижном слое не способен экономично перерабатывать сырьё с высоким содержанием металлов



**Рис. 10.1.8.** Сравнительный расход катализатора. После дополнения схемы переработки тяжелого, сильно загрязненного металлами сырья технологией ОЗК суммарные затраты на катализатор снижаются (предполагается, что объем реактора гидроочистки в обоих случаях один и тот же)

таллов. Большее содержание металлов означает большую экономичность их извлечения из отработанного катализатора.

Экономически выгодно пропускать сырье перед его гидроочисткой через реактор ОЗК в случаях, когда целью является максимальное производство более легких моторных топлив с большей полнотой сгорания. Предварительная обработка сырья в реакторе ОЗК позволяет уменьшить объем катализатора деме­таллизации при гидроочистке, за счет чего высвобождается дополнительный объем реактора для высокоактивного катализатора обессеривания. Более глубокое обессеривание на установке ГОО дает возможность получать котельное топливо с очень низким содержанием серы, а также исключительно чистое сырьё для установок *FCC*.

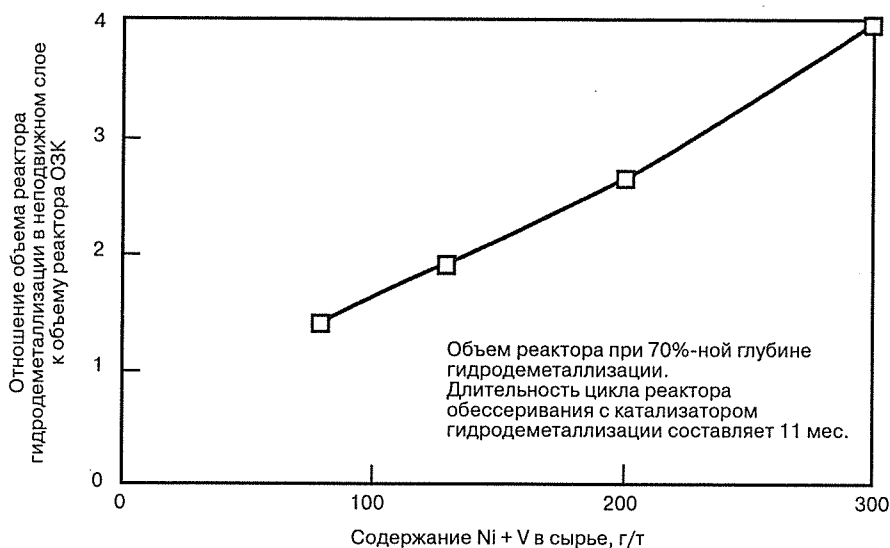
Применение установок гидроочистки для подготовки сырья каталитического крекин­га получило широкое распространение, так как это дает возможность производить высококачественные бензины и средние дистилляты при незначительном или даже нулевом попутном производстве малоценных побочных продуктов. Чтобы получить максимальную прибыль, содержание загрязняющих металлов, углеродного остатка и серы в сырье *FCC* должно быть очень низким (кроме того, что сырьё должно быть достаточно летучим для полного его испарения в форсунках подачи в реактор крекинга). Металлы снижают избирательность и активность катализатора крекинга, что приводит к повышенному его расходу. Углеродный остаток увеличивает выход кокса и создает проблемы, связанные с тепловым балансом установки *FCC*. Высокое содержание серы вынуждает применять дорогостоящее оборудование для очистки дымового газа. Кроме того, сера сырья про­является в конечных продуктах.

Таким образом, выход, качество и эффективность производства продукта на уста­новке *FCC* прямо связаны с качеством сырья. Технология ОЗК/ГОО применяется для

подготовки сырья крекинга из тяжелых атмосферных остатков самого различного происхождения, в том числе из остатков тяжелой аравийской нефти и нефти «Ратави». Предварительная подготовка сырья на установке ОЗК позволяет перерабатывать более дешевое сырьё, достигать большего выхода и лучшего качества продуктов при меньших технологических сложностях, связанных с сырьем. Реакторами ОЗК можно также дополнить установки гидроочистки вакуумных остатков тяжелых нефтей, чтобы перерабатывать их в синтетические атмосферные остатки, обладающие высокими показателями качества сырья каталитического крекинга остатков (*RFCC*). (Более полное рассмотрение этого вопроса см. в главе 8.1.)

## ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ПРЕИМУЩЕСТВА ПРОЦЕССА

Наиболее очевидная экономическая выгода от дополнения схемы переработки реактором ОЗК — возможность перерабатывать более тяжелое и дешевое сырьё с большим содержанием металлов. На рис. 10.1.9 показано, как можно повысить пропускную способность установки гидроочистки в неподвижном слое при тех же капитальных затратах на нее. Точно так же модернизация существующей установки гидроочистки с применением технологии ОЗК дает экономию за счет продления срока службы катализатора и увеличения продолжительности цикла. Замена катализатора гидроочистки в неподвижном слое занимает около четырех недель. Чем короче цикл, тем меньше коэффициент загрузки и тем больше убытки от простоя. Таким образом, переработка сырья с высоким содержанием металлов на установке гидроочистки в неподвижном слое имеет двойной недостаток — повышенные затраты на катализатор и небольшой коэффициент загрузки. Применение технологии ОЗК устраняет эти недостатки, обеспечивая максимальное использование катализатора и доводя коэффициент загрузки примерно до 0,96.



**Рис. 10.1.9.** Экономия объема реактора гидродеметаллизации в неподвижном слое за счет дополнения реактором ОЗК. Пропускная способность установок гидроочистки существенно повышается, когда они эксплуатируются совместно с реакторами ОЗК

Экономический эффект процесса ОЗК в значительной мере зависит от разницы цен на легкое и тяжелое сырьё и целей эксплуатации. При разнице в ценах аравийской легкой и тяжелой нефтей в 1,80 долл./барр. переход со 100%-ной аравийской легкой нефти на смесь, состоящую из 50% аравийской легкой и 50% аравийской тяжелой нефтей, окупает капиталовложения в технологию ОЗК менее чем за два года. Стоит заметить, что можно увеличить пропускную способность установки. В этом случае при переработке тяжелого сырья в низкосернистое котельное топливо и средние дистилляты увеличение пропускной способности на 10 000 барр./сут окупается также менее чем за два года.

Недавно *CLG* внедрила в Китае в промышленную эксплуатацию реактор восходящего потока (РВП). В сущности, это реактор ОЗК без оборудования транспортировки катализатора. Низкий перепад давлений в РВП и медленное его нарастание в течение цикла, как и в реакторе ОЗК, позволяют реконструировать существующие установки. Монтаж реактора РВП также позволяет снизить начальные капиталовложения, оставив возможность реконструкции до реактора ОЗК путем монтажа оборудования транспортировки катализатора. Реактор ОЗК дает возможность перерабатывать сырьё с большим содержанием металлов и менять катализатор в непрерывном режиме работы.

ОЗК — ценная технология для нефтепереработчиков, пытающихся совместить жесткие экологические нормативы с бюджетными ограничениями. Достоинства процесса ОЗК можно кратко подытожить следующим списком:

- способность перерабатывать дешевое, тяжелое сырьё с высоким содержанием металлов;
- возможность отбора отработанного и добавления свежего катализатора без прерывания работы;
- предотвращение закупоривания защитного слоя на установке гидроочистки;
- продление срока службы катализатора установки гидроочистки в неподвижном слое;
- сокращение времени простоя при замене катализатора установки гидроочистки в неподвижном слое;
- экономия в габаритах реактора гидродеметаллизации;
- приращение пропускной способности без увеличения производительности печи подогрева сырья и без увеличения выбросов  $\text{NO}_x$ ;
- снижение общих затрат на катализатор;
- уменьшение объема отходов, образуемых отработанным катализатором;
- экономически эффективное извлечение металлов из отработанного катализатора.

## Глава 10.2

# ПРОЦЕСС ROSE

Тейсир Абдель-Халим и Раймонд Флойд  
*Kellogg Brown & Root, Inc. Resid Upgrading Technology*  
*Houston, Texas*

### ВВЕДЕНИЕ

Процесс сверхкритической экстракции нефтяных остатков (*Residuum Oil Supercritical Extraction — ROSE™*) — главная из технологий деасфальтизации сегодняшнего дня. Это современный процесс извлечения высококачественного деасфальтизата из атмосферных и вакуумных остатков и другого сырья. Получаемый деасфальтизат в зависимости от выбранного растворителя представляет собой отличное сырьё для каталитического крекинга, гидрокрекинга или приготовления смазочных масел. Выделяемый в процессе асфальтит часто подмешивается в котельное топливо, но может применяться и в качестве компонентов битума, твердых или эмульсионных топлив. Другой возможный вариант его применения — использование в качестве сырья для процессов частичного окисления, коксования и легкого крекинга.

Процесс *ROSE* первоначально был разработан и промышленно внедрен корпорацией *Kerr-McGee*, которая лицензировала его в 1979 г. В 1995 г. права на процесс *ROSE* были приобретены у *Kerr-McGee* компанией *KBR (Kellogg Brown & Root, Inc.)*. В последние годы лицензировано и спроектировано 33 установки *ROSE* с суммарной пропускной способностью свыше 600 000 барр./сут. На всех этих установках применяется технология сверхкритических жидкостей. Из них на долю *KBR* приходится проектирование и реконструкция установок с суммарной пропускной способностью свыше 400 000 барр./сут, в том числе переоборудование крупнейшей в мире установки деасфальтизации растворителями в Ричмонде, штат Калифорния, в установку *ROSE* с пропускной способностью 50 000 барр./сут.

### ПРЕИМУЩЕСТВА ПРОЦЕССА

Для современных НПЗ переработка остатков на установке *ROSE* представляет большой интерес. Схема переработки с использованием процесса *ROSE* обладает рядом эксплуатационных и экономических преимуществ перед конкурирующими схемами. В их число входят:

- повышенный выход и улучшенное качество деасфальтизата по сравнению с другими процессами деасфальтизации;
- снижение объема производства котельных топлив, существенное для предприятий, использующих асфальтит для подмешивания в топливо;
- гибкость, позволяющая перерабатывать атмосферные и вакуумные остатки различного происхождения;
- современная технология сверхкритической экстракции, значительно снижающая эксплуатационные затраты по сравнению с другими процессами деасфальтизации;
- преимущество перед другими процессами улучшения остатков, заключающееся в существенно более низком уровне капитальных и эксплуатационных затрат.

## ВЫХОД И КАЧЕСТВО ДЕАСФАЛЬТИЗАТА ROSE

Как уже отмечалось, технология ROSE дает значительные преимущества в выходе и качестве деасфальтизата по сравнению с другими технологиями. Высокие показатели процесса обеспечиваются применением контактных устройств новой конструкции в сепараторах — разделителях деасфальтизата и асфальтита (ROSEMAX).

Достижение максимального выхода и качества продукта при противоточной экстракции требует минимизации любых препятствий для массопереноса. Для экономичности конструкции емкость сепараторов с заданным размером должна быть максимальной. Эти задачи решаются применением сепараторов ROSE с контактными устройствами нового поколения.

Обязательство по улучшению производительности сепараторов для двух заказчиков побудило KBR изучить возможность внесения существенных усовершенствований в конструкцию контактного устройства, ранее разработанную Kerr-McGee. KBR и Koch Engineering создали рабочую группу по выявлению возможностей усовершенствования и оценке потенциальных выгод. Для обоснования конструктивных изменений, которые могли бы значительно улучшить показатели работы сепараторов, был выполнен большой объем работ по техническому анализу, испытанию на опытных установках и компьютерному моделированию потоков. Главным результатом этих усилий явилась разработка новой патентованной насадки ROSEMAX, которая теперь может поставляться всем заказчикам ROSE.

На основании результатов выполненных Koch и KBR лабораторных и опытно-промышленных испытаний в режиме жидкость — жидкость и в сверхкритическом режиме были определены зависимости для характеристик новых насадок. Эти зависимости могут применяться как к регулярным, так и к нерегулярным насадкам. Зависимости были проверены в условиях, существующих в сепараторах ROSE, то есть при очень высоких скоростях движения фаз, малом межфазном натяжении и в околокритических и сверхкритических условиях. Эти зависимости помогают понять, как размер, угол укладки и качество поверхности элементов насадок влияют на экстрагирующую способность и глубину экстракции, на коалесцирующую способность и степень коалесценции. Для правильного выбора размеров и укладки элементов насадки необходимо знать, как изменять параметры насадки, чтобы получить требуемые характеристики.

Применение контактных устройств ROSEMAX позволяет эксплуатировать сепараторы ROSE при удвоенных скоростях движения фаз по сравнению с обычными сепараторами и дает в два раза большую эффективность массопереноса.

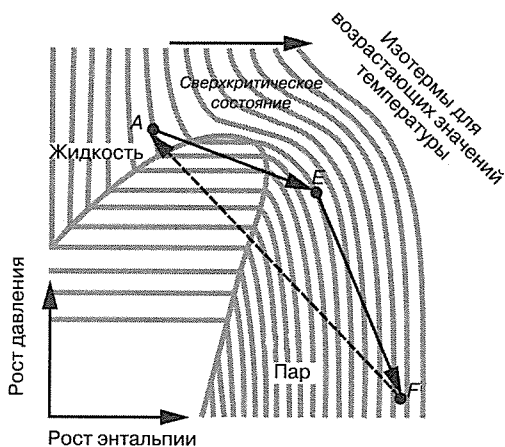
## ЭКОНОМИЯ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ЗАТРАТ В ПРОЦЕССЕ ROSE

Затраты на энергоносители (пар, электроэнергия, топливо) и охлаждающую воду в процессе ROSE обычно составляют 40–70% от соответствующих затрат в обычных процессах деасфальтизации. Такая экономия обусловлена главным образом тем, что свыше 90% экстрагента извлекается в виде сверхкритического флюида. В других процессах растворитель извлекается из деасфальтизата путем испарения при пониженном давлении. Затем растворитель компримируют, конденсируют и используют вновь.

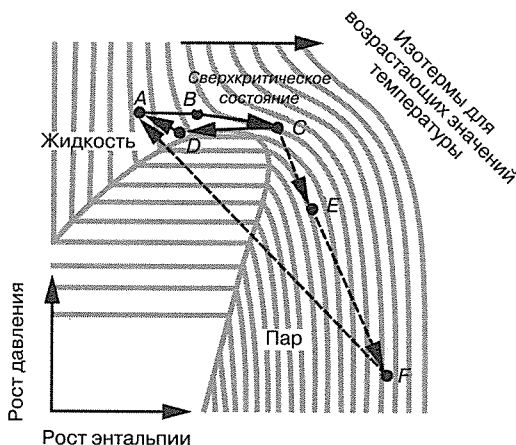
Экономия энергоносителей имеет большое значение для минимизации проектных затрат при реконструкции существующей установки деасфальтизации в установку ROSE или при проектировании новых установок.

### Докритическое и сверхкритическое извлечение растворителя

Данные рис. 10.2.1 иллюстрируют потребность в энергии для докритического извлечения растворителя из экстракта. Растворитель выходит из экстрактора в виде раствора деасфальтизата и экстрагента при сравнительно низкой температуре и высоком давлении (точка *A*). Раствор подогревается и испаряется при несколько более высокой температуре и меньшем давлении (точка *E*). При этих условиях большая часть растворителя испаряется из раствора и затем конденсируется. Деасфальтизат и оставшаяся часть растворителя подогреваются далее и при значительно более низком давлении поступают в отпарную колонну (точка *F*), где извлекается остаток растворителя. В этой схеме весь растворитель до возврата в экстрактор испаряется и конденсируется. Расход энергии на каждом отрезке пропорционален количеству растворителя.



**Рис. 10.2.1.** Докритическое извлечение растворителя: *A* — экстрактор; *E* — испаритель; *F* — отпарная колонна



**Рис. 10.2.2.** Сверхкритическое извлечение растворителя: *A* — экстрактор; *B* — вход подогревателя; *C* — сепаратор деасфальтизата; *D* — охладитель экстрагента; *E* — испаритель; *F* — отпарная колонна



Рис. 10.2.2 иллюстрирует потребность в энергии для сверхкритического извлечения растворителя из экстракта. Растворитель выходит из экстрактора в виде раствора деасфальтизата и экстрагента примерно при тех же сравнительно низкой температуре и высоком давлении, что и в схеме докритического извлечения (точка *A*). Раствор деасфальтизата и экстрагента проходит через теплообменник *ROSE*, получая тепло от циркулирующего экстрагента, находящегося в сверхкритическом состоянии (точка *B*). Далее раствор нагревается, получая тепло от очищенного деасфальтизата и пара в другом теплообменнике или от горячего масла в предварительном подогревателе сепаратора деасфальтизата (точка *C*). В точке *C* в виде сверхкритической жидкости извлекается от 85 до 93% экстрагента. Сверхкритический экстрагент, охлаждаясь на отрезке от точки *C* до точки *D*, покрывает большую часть тепловой потребности раствора деасфальтизата и экстрагента (отрезок от точки *A* до точки *B*). Затем растворитель охлаждается в охладителе экстрагента до температуры, необходимой для экстракции (точка *A*).

Остаточный растворитель извлекается из деасфальтизата, вышедшего из сепаратора, путем испарения и отпарки. В схеме сверхкритического извлечения до точек *E* и *F* нагревается лишь от 7 до 15% растворителя против 100% в обычной схеме докритического извлечения.

Так как на рис. 10.2.1 и 10.2.2 расстояния по горизонтали пропорциональны изменению энтальпии растворителя и в обеих схемах из деасфальтизата отгоняется (точка *F*) примерно одно и то же количество растворителя (около 0,5%), потребность в тепловой энергии для схемы сверхкритического извлечения составляет всего лишь около 34% от потребности для схемы докритического испарительного извлечения.

## ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА

### Краткий обзор

В процессе *ROSE* деасфальтизат экстрагируется из сырья (вакуумные остатки) легким растворителем (экстрагентом), таким как *n*-бутан или *n*-пентан. В качестве побочного продукта производится асфальтит.

На рис. 10.2.3–10.2.6 и в нижеследующем описании процесса фигурирует двухступенчатая установка *ROSE*, производящая только деасфальтизат и асфальтит. Технологические схемы двух- и трехступенчатых установок *ROSE* весьма схожи. Трехступенчатая установка содержит дополнительную линию оборудования для извлечения смол, аналогичного оборудованию для получения деасфальтизата и асфальтита. Чтобы выявить возможности для тепловой интеграции в линии извлечения смол, обычно выполняют детальное технологическое проектирование.

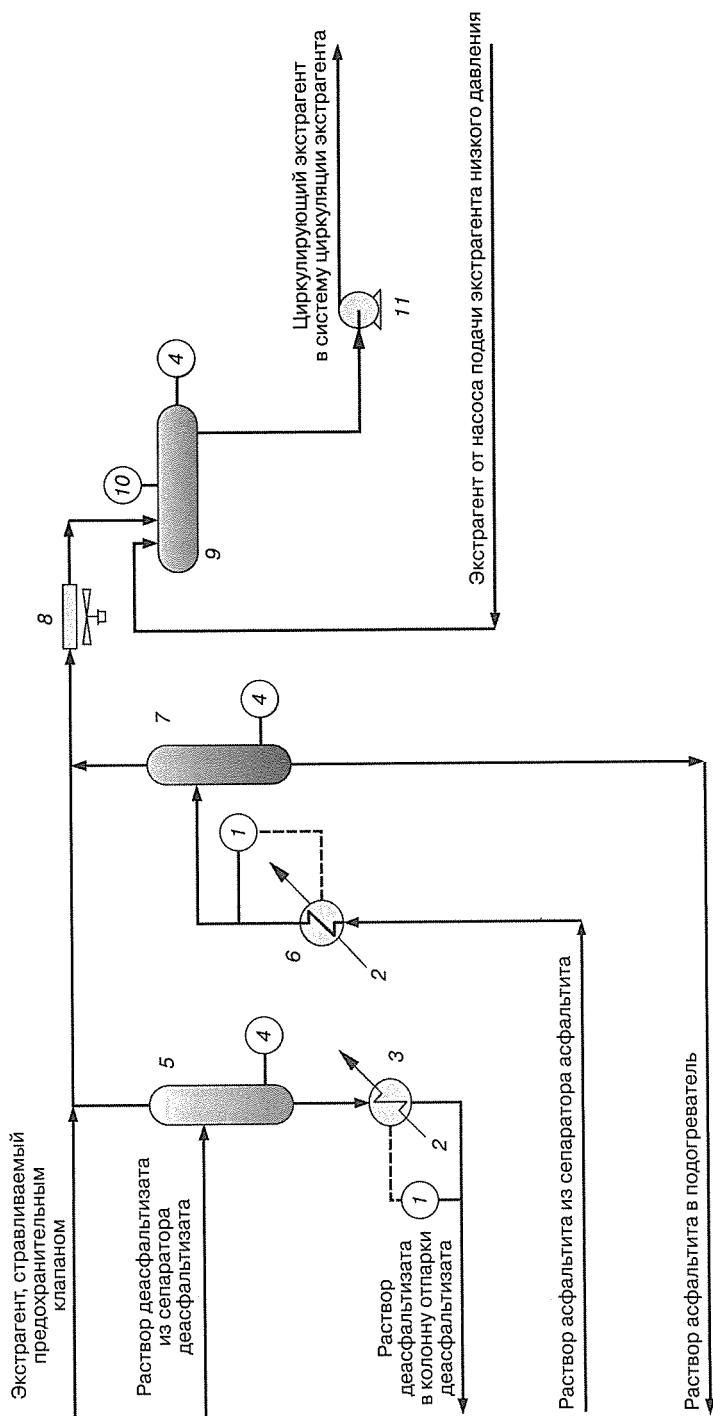
### Система подачи сырья

Вакуумные остатки закачиваются в уравнительный резервуар сырья, откуда насосом подаются на установку. Насос сообщает сырью давление, достаточное для поступления в сепаратор. Сырьё смешивается с порцией растворителя и охлаждается в теплообменнике раствором асфальтита и экстрагента, поступающим снизу сепаратора асфальтита. Охлажденная смесь еще раз смешивается со второй порцией растворителя, после чего поступает в верхний распределитель (распределитель сырья) сепаратора.

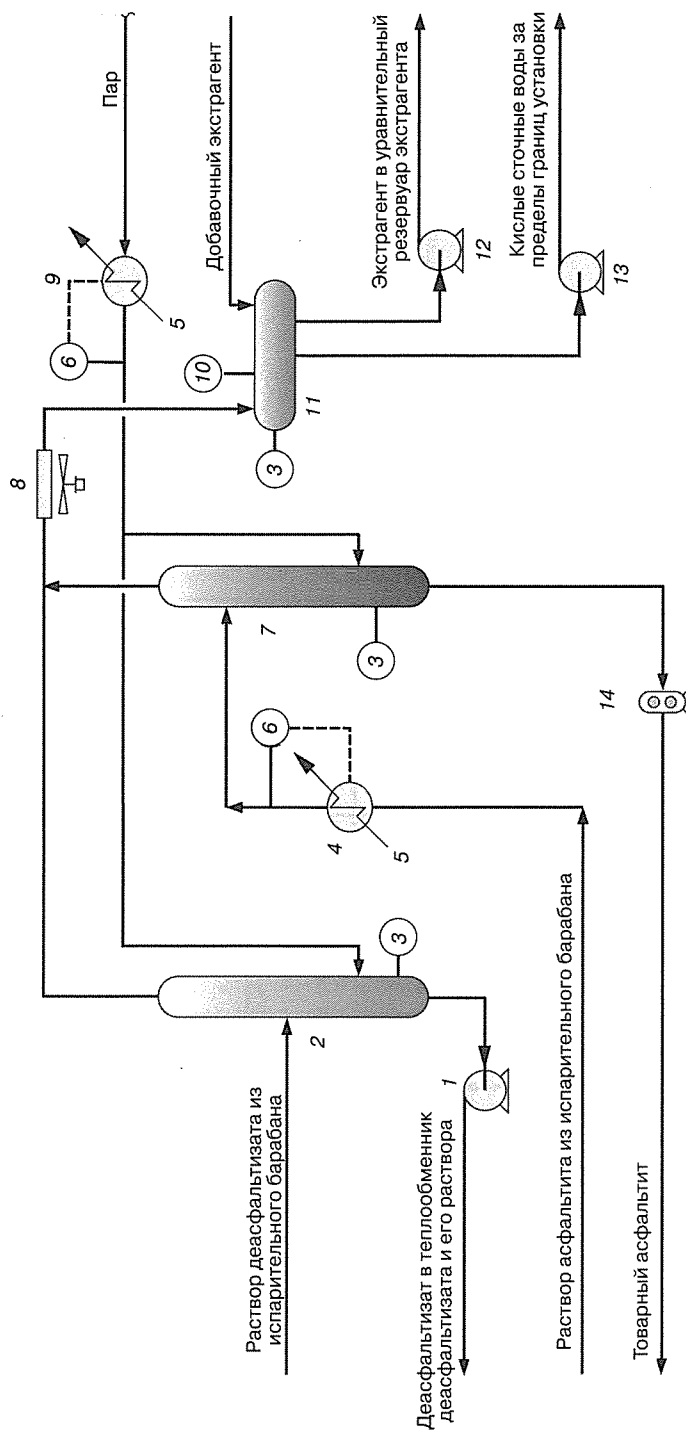
### Сепаратор асфальтита

В верхний распределитель сепаратора асфальтита подается смесь сырья и растворителя. Дополнительное количество растворителя, необходимое для экстракции, поступа-

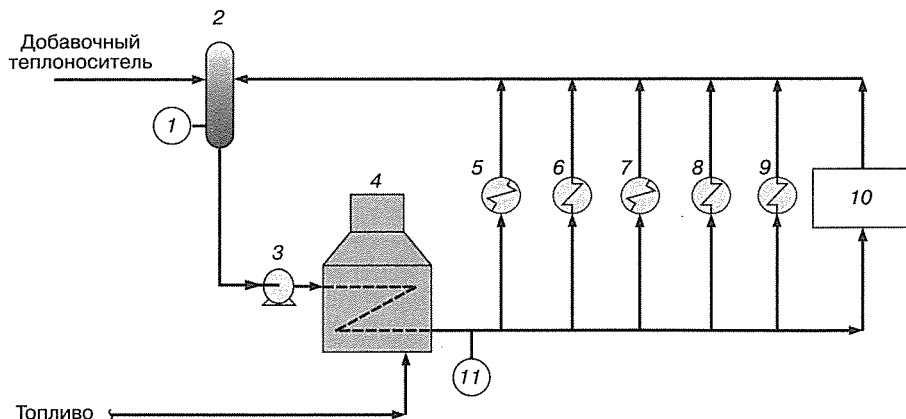




**Рис. 10.2.4.** Испарительная секция установки ROSE: 1 — контроль температуры; 2 — подогреватель; 3 — термодетектор; 4 — контроль уровня; 5 — испаритель для раствора деасфальтизата; 6 — подогреватель раствора асфальтита; 7 — испаритель для раствора асфальтита; 8 — конденсатор экстрагента; 9 — уравнительный резервуар для экстрагента; 10 — контроль давления; 11 — насос циркуляции экстрагента



**Рис. 10.2.5.** Отпарная секция установки ROSE: 1 — насос перекачки деасфальтизата; 2 — отпарная колонна деасфальтизата; 3 — контроль уровня; 4 — подогреватель отпарной колонны асфальтита; 5 — термодетектор; 6 — контроль температуры; 7 — отпарная колонна асфальтита; 8 — конденсатор отпарных колонн; 9 — подогреватель пара; 10 — контроль давления; 11 — сепаратор низкого давления для разделения экстрагента и воды; 12 — насос подачи экстрагента низкого давления; 13 — насос перекачки кислой воды; 14 — насос перекачки асфальтита



**Рис. 10.2.6.** Система теплоносителя установки *ROSE*: 1 — контроль уровня; 2 — уравнильный резервуар теплоносителя; 3 — насос циркуляции теплоносителя; 4 — печь подогрева теплоносителя; 5 — предварительный подогреватель сепаратора деасфальтизата; 6 — подогреватель колонны отпарки деасфальтизата; 7 — подогреватель испарителя для раствора асфальтита; 8 — подогреватель отпарной колонны асфальтита; 9 — подогреватель пара; 10 — теплоноситель для обогрева линий; 11 — контроль температуры

ет через нижний распределитель (распределитель растворителя) сепаратора, создавая противоток.

Асфальтит нерастворим в экстрагенте в условиях экстракции и поэтому выпадает из смеси; его отбирают с низа сепаратора. Вместе с ним отбирается также немногим менее одного объема растворенного экстрагента на один объем асфальтита. Этот раствор подается в секцию отпарки растворителя от асфальтита.

Более легкий деасфальтизат растворим в экстрагенте в условиях экстракции. Раствор деасфальтизата, в котором содержится большая часть растворителя, отбирается с верха сепаратора в виде обогащенного растворителя (экстракта).

На выход и качество асфальтита влияют рабочая температура, состав растворителя, соотношение между растворителем и сырьем и, в меньшей степени, давление в сепараторе асфальтита. Главным управляющим параметром процесса в сепараторе асфальтита является рабочая температура, так как остальные параметры (соотношение растворитель/сырьё, состав растворителя и рабочее давление) фиксированы либо имеют относительно постоянные значения.

Выход асфальтита эффективно контролируется рабочей температурой сепаратора. Чем выше температура, тем меньше деасфальтизата отбирается в виде верхнего продукта сепаратора. При снижении рабочей температуры выход деасфальтизата повышается, но качество его ухудшается. Температуру на верху сепаратора, а тем самым и выход деасфальтизата контролирует охладитель экстрагента.

### Теплообменник *ROSE* и сепаратор деасфальтизата

Верхний продукт сепаратора асфальтита, содержащий растворенный деасфальтизат (то есть обогащенный экстрагент, или экстрактивный раствор), подогревается выше критической температуры чистого растворителя путем последовательного теплообмена с экстрагентом в теплообменнике *ROSE*, с деасфальтизатом в теплообменнике деасфаль-

тизата и экстракта и с горячим маслом в предварительном подогревателе сепаратора деасфальтизата. Затем обогащенный экстрагент поступает в сепаратор деасфальтизата.

При повышении температуры растворителя выше его критической температуры его плотность резко падает до значений, близких к тем, что характерны для плотных газов. При такой температуре деасфальтизат становится практически нерастворимым в экстрагенте и происходит разделение фаз. При сверхкритическом разделении фаз из обогащенного растворителя извлекается около 90% экстрагента.

Сверхкритическое разделение фаз в сепараторе деасфальтизата и последующая утилизация тепла в теплообменнике *ROSE* дают существенную экономию энергии по сравнению с обычными процессами деасфальтизации. Последние расходуют значительные количества энергии на испарение и конденсацию подкритического растворителя в системе регенерации растворителя.

Из основания сепаратора отбирается деасфальтизат, на один объем которого приходится немногим менее одного объема растворенного экстрагента. Раствор, содержащий деасфальтизат и экстрагент, поступает в отпарную секцию, где из первого отгоняются остатки второго.

Рабочие условия в сепараторе деасфальтизата устанавливаются так, чтобы достигаемая разность плотностей позволяла осуществить лучшее разделение. Давление регулируется путем изменения скорости подачи экстрагента циркуляционным насосом в систему высокого давления. Температура регулируется скоростью подачи теплоносителя в предварительный подогреватель сепаратора деасфальтизата.

### **Холодильник и насос циркуляции экстрагента**

Извлеченный экстрагент покидает сепаратор деасфальтизата в виде обедненного растворителя, называемого также циркулирующим экстрагентом. Теплота обедненного растворителя утилизируется в теплообменнике *ROSE*. Затем экстрагент для контроля температуры верхнего продукта сепаратора асфальгита проходит через холодильник экстрагента. Резерв тепловой нагрузки достаточен для компенсации колебаний температуры сырья.

Экстрагент, подаваемый циркуляционным насосом, смешивается с большим объемом циркулирующего экстрагента из холодильника. Смесь поступает на прием насоса циркуляции экстрагента, который поднимает ее давление до рабочего давления сепаратора асфальгита, компенсируя перепад давлений в контуре циркуляции экстрагента. Расположенные после насоса регуляторы делят поток между верхним и нижним распределителями сепаратора асфальгита.

### **Секция отпарки деасфальтизата**

Раствор деасфальтизата в экстрагенте под контролем датчика межфазного уровня подается из сепаратора деасфальтизата в испаритель, снижение давления в котором способствует испарению значительной части растворителя. При испарении температура снижается. Деасфальтизат под контролем датчика уровня жидкости в испарителе подается в отпарную колонну деасфальтизата, проходя по пути через подогреватель. Получаемая теплота достаточна для поддержания рекомендуемой рабочей температуры в отпарной колонне. Теплота передается паром или горячим маслом, циркулирующим в замкнутой системе теплоносителя.

В отпарной колонне деасфальтизат контактирует с перегретым паром, в результате чего от него отгоняется остаточный растворитель. Пар снижает парциальное давление

растворителя в отпарной колонне, что улучшает его испарение. Для оптимизации отпарки и контроля температуры испарения скорость подачи пара регулируется и обычно устанавливается равной 0,5 фунтов (0,23 кг) пара в час на один баррель деасфальтизата в сутки. Температура пара должна быть не меньше рекомендуемой рабочей температуры отпарной колонны. Более холодный пар может охлаждать деасфальтизат и ухудшать отпарку. Влажный пар может вызвать вспенивание и эксплуатационные осложнения.

Пары растворителя с верха испарителя конденсируются в конденсаторе экстрагента. Сконденсированный экстрагент собирается в уравнительном резервуаре и при контролируемом давлении возвращается в процесс.

Пары растворителя и водяной пар с верха отпарной колонны конденсируются в конденсаторе отпарной колонны. Сконденсированный растворитель и вода разделяются в сепараторе низкого давления, откуда вода под контролем датчика уровня направляется в систему кислых сточных вод. Сконденсированный растворитель откачивается насосом подачи экстрагента низкого давления в уравнительный резервуар, а затем возвращается в процесс.

Товарный деасфальтизат под контролем датчика уровня откачивается насосом с низа отпарной колонны. Теплота деасфальтизата утилизируется путем подогрева раствора деасфальтизата в экстрагенте внутри теплообменника, расположенного перед предварительным подогревателем сепаратора деасфальтизата.

### Секция отпарки асфальтита

Раствор асфальтита в экстрагенте из сепаратора деасфальтизата подогревается сначала сырьем в теплообменнике, а затем в подогревателе испарителя паром или горячим маслом, циркулирующим в замкнутой системе теплоносителя. Получаемой теплоты достаточно для поддержания минимальной температуры на входе в испаритель.

Горячий раствор асфальтита под контролем датчика уровня жидкости в сепараторе асфальтита подается в испаритель, давление в котором снижено настолько, что большая часть растворителя испаряется. При испарении происходит снижение температуры.

Асфальтит под контролем датчика уровня жидкости в испарителе подается в колонну отпарки, проходя по пути через подогреватель. Получаемая теплота достаточна для поддержания рекомендуемой рабочей температуры в отпарной колонне. Теплота передается паром или горячим маслом, циркулирующим в замкнутой системе теплоносителя.

В отпарной колонне асфальтит контактирует с перегретым паром, в результате чего из него отгоняется остаточный растворитель. Пар снижает парциальное давление растворителя в отпарной колонне, что улучшает его испарение. Для оптимизации отпарки и контроля температуры испарения скорость подачи пара регулируется и обычно устанавливается равной 0,5 фунтов (0,23 кг) пара в час на один баррель асфальтита в сутки.

Как и в случае с деасфальтизатом, температура пара должна быть не меньше рекомендуемой рабочей температуры отпарной колонны. Более холодный пар может охлаждать асфальтит и ухудшать отпарку. Влажный пар способен вызвать вспенивание и эксплуатационные осложнения.

Пары растворителя с верха испарительного барабана конденсируются в конденсаторе экстрагента. Сконденсированный экстрагент собирается в уравнительном резервуаре и возвращается в процесс.

Пары растворителя и водяной пар с верха отпарной колонны конденсируются в конденсаторе отпарной колонны. Сконденсированный растворитель и вода разделяются

в сепараторе низкого давления, из которого вода под контролем датчика уровня направляется в систему кислых сточных вод. Сконденсированный растворитель откачивается насосом подачи экстрагента низкого давления в уравнильный резервуар экстрагента, а затем возвращается в процесс.

Товарный асфальтит под контролем датчика уровня откачивается насосом с низа отпарной колонны. Для перекачки высоковязкого асфальгита обычно нужны поршневые насосы. Рабочая температура поддерживает асфальтит в состоянии, пригодном для перекачки. Снижение температуры может вызвать осложнения при перекачке. До отправки за пределы установки товарный асфальтит можно охладить в теплообменнике, где он передает тепло раствору асфальтита, отбираемому с низа сепаратора асфальтита.

Экстрагент, извлеченный в отпарных колоннах, возвращается из уравнильного резервуара в процесс. Так как в парах может содержаться сероводород, неконденсируемые газы из паровоздушного пространства резервуара отдуваются в систему сернистого топливного газа.

Конденсатор растворителя рассчитан на дополнительную периодическую нагрузку от предохранительного клапана системы экстрагента высокого давления. При увеличении давления в сепараторе деасфальтизата этот клапан открывается и отводит избыточный экстрагент, поддерживая заданное давление. Это происходит главным образом при пуске, когда в систему, заполненную жидкостью, начинает подаваться сырьё и для компенсации его объема часть экстрагента отводится в конденсатор.

Установка *ROSE* с пропускной способностью 30 000 барр./сут (рис. 10.2.7 и 10.2.8), в целях использования преимуществ сезонного и рыночного спроса была рассчитана на применение бутана или *n*-пентана в качестве экстрагента.

## ВЫХОД И КАЧЕСТВО ПРОДУКТА

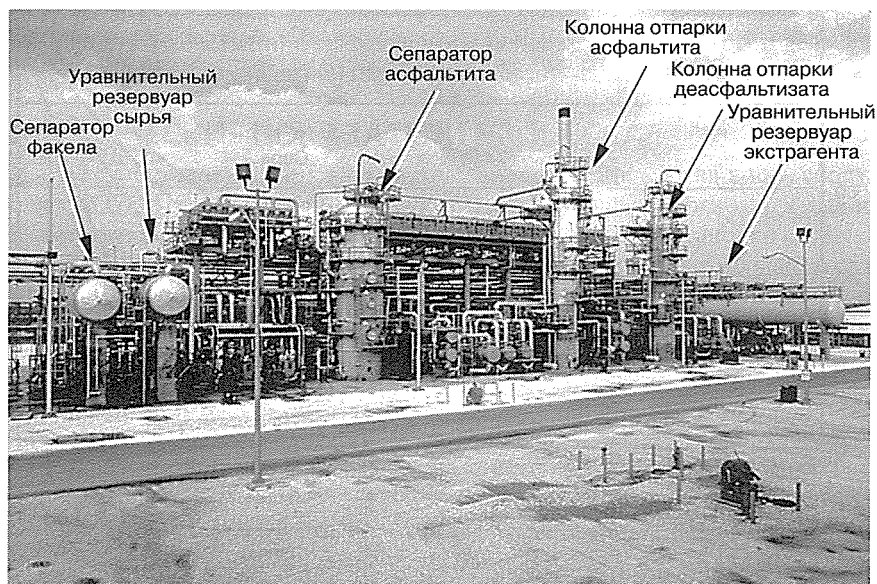
На качество деасфальтизата влияет множество рабочих параметров, но главными из них являются его выход и тип растворителя (экстрагента). Наибольший выход деасфальтизата достигается при использовании *n*-пентана — самого тяжелого из испытанных экстрагентов. Для более легких экстрагентов снижаются растворимость и максимально возможный выход деасфальтизата. В табл. 10.2.1 показана типичная величина максимально возможного выхода деасфальтизата для различных экстрагентов.

Таблица 10.2.1. Максимально возможный выход деасфальтизата

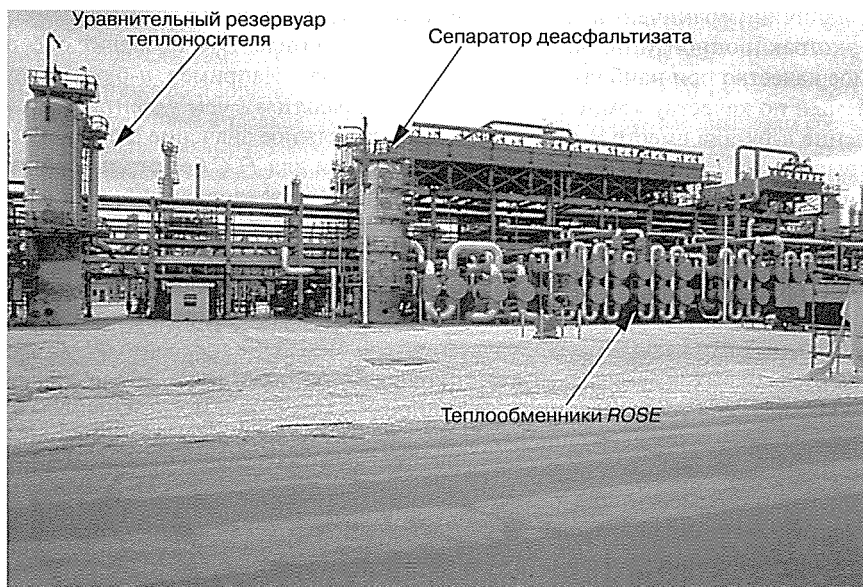
Растворитель	Максимальный выход деасфальтизата, %масс.
<i>n</i> -Пентан	84
<i>n</i> -Бутан	74
Изобутан	66
Пропан	50

Для данного типа экстрагента на качество деасфальтизата существенно влияет величина его выхода (рис. 10.2.9). Деасфальтизат установки, работающей с максимальной степенью экстракции с применением *n*-пентана в качестве экстрагента, будет иметь определенное качество. Другим параметром, в значительной степени обуславливающим качество деасфальтизата, является тип экстрагирующего растворителя. Чем легче растворитель, тем меньше экстрагируется деасфальтизата, но он всегда будет чище, чем деасфальтизат, полученный с применением более тяжелых растворителей. Например,





**Рис. 10.2.7.** Установка *ROSE* с пропускной способностью 30 000 барр./сут, вид с южной стороны



**Рис. 10.2.8.** Установка *ROSE* с пропускной способностью 30 000 барр./сут, вид с северной стороны

деасфальтизат, экстрагированный *n*-бутаном, всегда будет иметь большую вязкость, плотность, коксуюмость по Конрадсону и т. д., чем деасфальтизат, экстрагированный изобутаном при той же величине выхода.

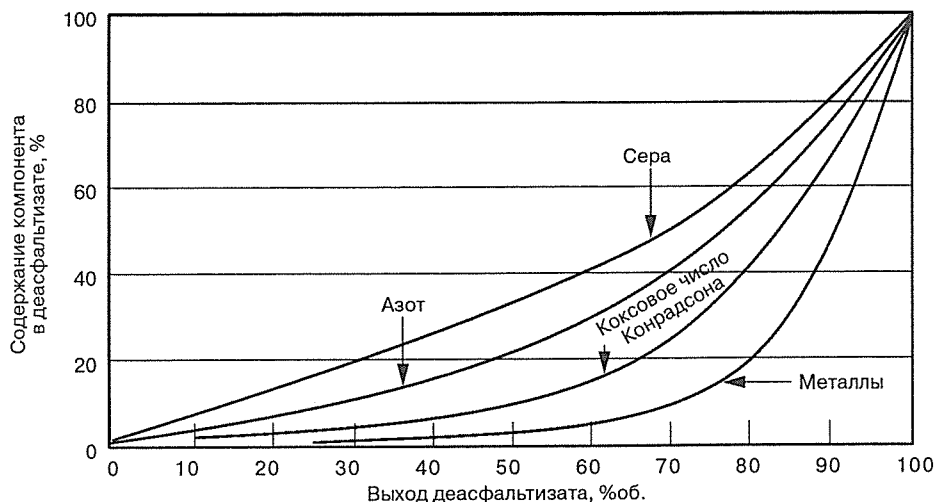


Рис. 10.2.9. Типичное распределение примесей в деасфальтизате

Обычно деасфальтизат используют как дополнительное сырьё для установок *FCC*. Расход деасфальтизата на эту установку могут ограничить несколько факторов, в том числе качество сырья и гидравлические характеристики системы его подачи.

При наличии ограничений на качество сырья установки *FCC* оптимальной будет работа экстракционной установки на легком растворителе. Это позволит обеспечить требуемое качество при наибольшем возможном выходе. Например, *n*-бутан дает более приемлемый по качеству компонент сырья — деасфальтизат, чем *n*-пентан. Очевидно, применение *n*-бутана вместо *n*-пентана будет иметь важное значение для НПЗ, так как это открывает возможность увеличения объема сырья для *FCC* без отрицательных последствий высокого содержания углеродного остатка и металлов.

Если установка *FCC* работает при предельных гидравлических характеристиках, то она может принимать только фиксированное количество деасфальтизата. Даже если качество последнего отвечает всем предъявляемым к сырью для крекинга требованиям, предприятие только выиграет от производства более чистого деасфальтизата, если есть возможность перейти на более легкий растворитель. Чем легче растворитель, способный давать требуемый выход деасфальтизата, тем чище будет последний.

В течение периода эксплуатации экстракционной установки могут изменяться такие факторы, как спрос и предложение на рынке или технологии последующих процессов. Поэтому экстракционная установка должна быть весьма гибкой в эксплуатации. Установки *ROSE* обычно рассчитаны на определенный ряд растворителей. На установках для легких растворителей используется пропан или изобутан, а для тяжелых — *n*-бутан или пентан. Такая гибкость обусловлена схожестью секций отпарки продукта установок, работающих на *n*-пентане или *n*-бутане, и установок, работающих на изобутане или пропане.

Максимальной гибкостью обладает установка, способная работать на любом из четырех указанных растворителей или их смесях, например на суммарных бутанах. При нескольких больших затратах возможен и такой вариант, что обусловлено гибкостью, присущей процессу *ROSE* вследствие сверхкритического извлечения экстрагента.

Так как рынки и технологии не стоят на месте, современные установки переработки остатков должны обладать большой технологической гибкостью. Эта гибкость прису-

ща установкам *ROSE*, поскольку они способны работать на растворителях различных типов. Гибкость в сочетании с эффективным использованием энергии делает процесс *ROSE* перспективной технологией переработки остатков тяжелых нефтей.

## ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ПРОЦЕССА

В табл. 10.2.2 приведены данные по расходу энергоносителей для вновь сооружаемых установок *ROSE*. Приведенные цифры указывают типичные прогнозируемые интервалы соответствующих величин. Действительные значения для установки окончательной конструкции зависят от условий за пределами установки, местных условий и от параметров процесса, таких как температуры в сепараторах и отпарных колоннах и соотношение (кратность) экстрагент/сырьё.

Расчетные капитальные затраты на установку с пропускной способностью 30 000 барр./сут составляют 1250 долл. на баррель сырья для условий североамериканского побережья Мексиканского залива во II кв. 2002 г.

**Таблица 10.2.2.** Расход энергоносителей (технологические потребности на баррель перерабатываемого сырья\*)

	Пропан	Бутан	Пентан
Пар низкого давления для отпарных колонн, фунт/барр. (кг/барр.)	12 (5,5)	12 (5,5)	12 (5,5)
Электроэнергия, (кВт·ч)/барр.	1,5–2,1	1,4–2,0	1,3–1,9
Технологическое тепло**, млн БТЕ на баррель	0,097–0,147	0,070–0,104	0,057–0,086
Потери растворителя, %масс. от сырья	0,05–0,10	0,05–0,10	0,05–0,10
Начальная загрузка растворителя, барр./барр.	0,15	0,15	0,15

\* Цифры, приведенные в таблице, указывают типичные прогнозируемые интервалы соответствующих величин. Действительные значения для установки окончательной конструкции зависят от условий за пределами установки, местных условий и от условий процесса, таких как температуры в сепараторах и отпарных колоннах и соотношение экстрагент/сырьё.

\*\* Технологическое тепло может обеспечиваться паром или горячим маслом.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Abdel-Halim, T., and P. Shah: "Refinery Residuals as a Source of Chemical Feedstock and Value Added Products," APPEAL Resource and Training Consortium, Bangkok, Thailand, March 2002.
2. Abdel-Halim, T., R. Uppala, B. Bansal, R. Floyd, and D. Eastwood: "ROSE™ and Bottom-of-the-Barrel: A Synergistic Approach," Second Bottom of the Barrel Technology Conference, Istanbul, Turkey, October 2002.
3. Nelson, S. R., and R. G. Roodman: "ROSE: The Energy Efficient Bottom of the Barrel Alternative," 1985 Spring AIChE Meeting, Houston, Tex., March 1985.
4. Northup, A. H., and H. D. Sloan: "Advances in Solvent Deasphalting Technology," 1996 NPRA Annual Meeting, San Antonio, Tex., March 1996.
5. Patel, V. K., E. M. Roundtree, and H. D. Sloan: "Economic Benefits of ROSE/Fluid Coking Integration," 1997 NPRA Annual Meeting, San Antonio, Tex., March 1997.
6. Sloan, H. D., H. J. Simons, J. Griffiths, and D. J. Bosworth: "Solvent Deasphalting and Gasification to Reduce Fuel Oil," 1996 European Oil Refining Conference, Antwerp, Belgium, June 1996.

# Глава 10.3

## СЕМЕЙСТВО ПРОЦЕССОВ *SORBEX* КОМПАНИИ *UOP*

Джеймс А. Джонсон

*UOP LLC*

*Des Plaines, Illinois*

### ВВЕДЕНИЕ

*Sorbex* — технология отделения компонента или группы компонентов от смеси путем избирательной адсорбции на твердом адсорбенте, разработанная компанией *UOP*. Технология *Sorbex* представляет собой непрерывный процесс, в котором входящее сырьё и выходящие продукты имеют по существу постоянный состав. В ней имитируется противоточное движение жидкого сырья через твердый слой адсорбента без физического перемещения последнего. Принципы технологии *Sorbex* одни и те же независимо от типа осуществляемого разделения. Ниже приводятся примеры промышленно испытанных технологий *UOP*, основанных на принципах *Sorbex*. В каждом из них используется свое сочетание адсорбента и десорбента, специально рассчитанное на данный тип разделения:

- *Parex* — отделение *n*-ксилола от суммарных ароматических изомеров  $C_8$ ;
- *MX Sorbex* — отделение *m*-ксилола от суммарных ароматических изомеров  $C_8$ ;
- *Molex* — отделение линейных парафинов от разветвленных парафинов и от циклических углеводородов;
- *Olex* — отделение олефинов от парафинов;
- *Cresex* — отделение *n*-крезола или *m*-крезола от других изомеров крезоло;
- *Cymex* — отделение *n*-цимола или *m*-цимола от других изомеров цимола;
- *Sarex* — отделение фруктозы от смешанных сахаров.

Кроме перечисленных, выявлен и продемонстрирован ряд других приложений процесса *Sorbex*, представляющих интерес для промышленности. В их число входят извлечение монометилпарафинов, 2,6-диметилнафталина, этилбензола, бутена-1, этилтолуолов, терпенов, хлорароматических и нитроароматических углеводородов, альфа- и бета-нафтолов, алкилнафталенов, альфа-олефинов и таллового масла. Некоторые из них промышленно эксплуатируются по давальческим соглашениям на крупномасштабном комплексе *Sorbex* компании *UOP* в Шреверпорте, штат Луизиана.

В этой главе описываются общие принципы технологии *Sorbex*. Конкретные детали некоторых применений *Sorbex* можно найти в главах 2.6 и 10.7.

### ПРИНЦИПЫ АДСОРБЦИОННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ

Адсорбенты представляют собой пористые тела. Когда адсорбент погружают в жидкую смесь, поры заполняются жидкостью, но равновесное распределение компонентов смеси в порах отличается от их распределения в окружающей массе жидкости. Отношение распределений компонентов внутри и вне пор можно выразить в виде коэффициентов обогащения подобно относительной летучести при дистилляции. Адсорбент избирателен к какому-либо компоненту, если его концентрация внутри пор выше, чем в окружающей массе жидкости.

Адсорбция уже давно применяется для удаления примесей, присутствующих в малых количествах в технологических потоках. В одних случаях целью является удаление определенных соединений. В других это улучшение свойств, таких как цвет, вкус, запах или стабильность при хранении. Распространенные адсорбенты обычно делятся на полярные и неполярные. В число полярных, или гидрофильных, адсорбентов входят силикагель, активированный глинозем (оксид алюминия), молекулярные сита и различные глины. В число неполярных входят активированные и другие типы углей, получаемых из каменного угля. Если подлежащие удалению компоненты проявляют большую полярность, чем основная масса технологической жидкости, то применяют полярные адсорбенты, если меньшую, — неполярные. Особенно эффективны адсорбенты на базе синтетических кристаллических цеолитов, которые обычно называют *молекулярными ситами*. В молекулярных ситах можно обеспечивать избирательность в широком спектре, изменяя соотношение между кремнеземом и глиноземом, кристаллическую структуру и природу замещаемых катионов в кристаллической решетке.

В одном из случаев промышленного разделения линейные парафины отделялись от разветвленных и циклических углеводородов адсорбцией на молекулярных ситах с порами диаметром 5 Å. В такие поры могут проникать только линейные молекулы; разветвленные и циклические молекулы полностью задерживаются. В этом случае избирательность к линейным углеводородам бесконечна и адсорбент действует как истинное молекулярное сито. Адсорбенты, полностью задерживающие нежелательные компоненты, встречаются редко. В большинстве случаев поры достаточно крупны для того, чтобы пропускать молекулы всех присутствующих компонентов, и избирательность проявляется как результат электронного взаимодействия между поверхностью пор адсорбента и отдельных компонентов.

Во многих промышленно важных процессах адсорбция действует более эффективно, чем обычные методы разделения, такие как жидкостная экстракция или экстрактивная перегонка. Значительными опытными работами выявлено множество адсорбентов, которые гораздо более избирательны к определенным компонентам, чем любой известный растворитель. Кроме того, при адсорбционном разделении коэффициент массопереноса значительно выше, чем при обычной экстракции или экстрактивной перегонке. Например, в лабораторных хроматографах обычно достигается разделение, эквивалентное по эффективности нескольким тысячам теоретических тарелок колонн средней высоты. Такой высокий коэффициент массопереноса объясняется большой контактной площадью частиц адсорбента и отсутствием сколько-нибудь существенного осевого смешения.

Напротив, тарелки обычных жидкостных экстракторов и дистилляционных колонн рассчитаны почти на полное осевое смешение в каждой физической ступени. Поэтому число теоретических тарелок существенно ограничено числом установленных физических ступеней. Это ограничение теоретически можно преодолеть применением насадочных колонн. Но когда размеры элементов насадки достаточны малы, чтобы обеспечить контактную поверхность, сравнимую с таковой у адсорбента, трудно поддерживать равномерный противоток паровой и жидкой фаз. В адсорбционной системе это ограничение менее проблематично, так как в процессе участвует только одна фаза.

## КОНЦЕПЦИЯ *SORBEX*

Несмотря на потенциальные преимущества адсорбционного разделения, оно не получило широкого промышленного распространения, пока компания *UOP* не представила в начале 1960-х гг. процесс *Sorbex*. До появления *Sorbex* адсорбционные процессы приме-

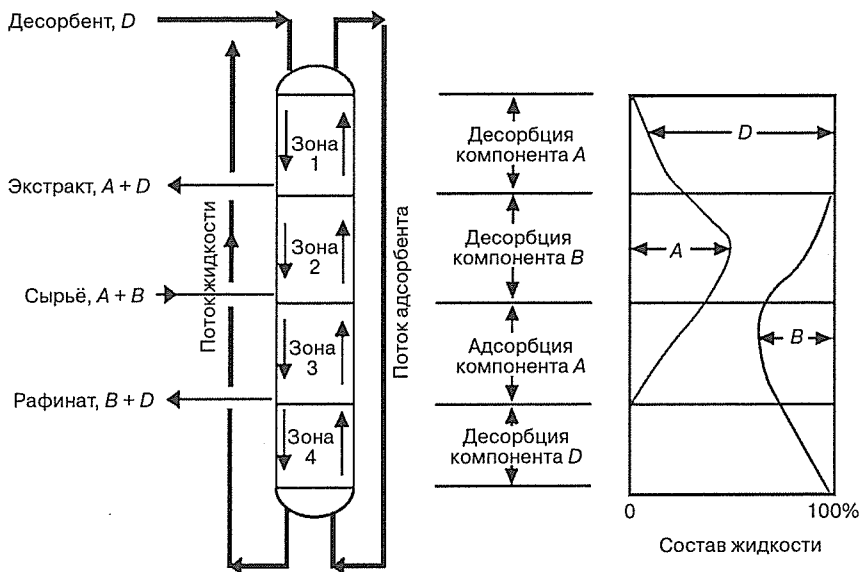


Рис. 10.3.1. Представление адсорбента в виде подвижного слоя

нялись большей частью в лабораторных хроматографах. Сырьё вводилось импульсами, и состав продуктов постепенно изменялся. Объединить такой периодический процесс с непрерывными предшествующими и последующими процессами было довольно трудно. Технология *Sorbex* впервые предложила истинно непрерывный процесс адсорбционного разделения, продукты которого имели по существу постоянный состав.

Процесс *Sorbex* лучше всего представить себе как происходящий при противоточном движении жидкого сырья и твердого адсорбента (рис. 10.3.1). Для простоты предположим, что сырьё является бинарной смесью компонентов *A* и *B*, а адсорбент обладает избирательностью к компоненту *A*. На практике сырьё установки *Sorbex* может содержать множество различных компонентов, из которых один или несколько должны быть избирательно извлечены.

Местоположения точек ввода и отбора разбивают слой адсорбента на четыре зоны.

- **Зона 1: десорбция компонента A.** Это зона между точками ввода десорбента и отбора экстракта. Адсорбент, входящий в зону 1, несет в себе только компоненты *A* и *D*. Жидкость, входящая в зону сверху, состоит из чистого *D*. При движении жидкости вниз компонент *A* вытесняется из пор компонентом *D*. Часть жидкости, покидающая зону 1 снизу, отбирается в виде экстракта; оставшая часть движется вниз в зону 2 как флегма.
- **Зона 2: десорбция компонента B.** Это зона между точками ввода сырья и отбора экстракта. В точке ввода сырья восходящий адсорбент содержит то количество компонента *A*, которое было адсорбировано в зоне 3. Но в его порах содержится и большее количество компонента *B*, так как адсорбент только что находился в контакте со свежим сырьем. Жидкость, входящая в верх зоны 2, содержит только *A* и *D* и не содержит *B*. Поэтому при подъеме адсорбента через зону 2 компонент *B* из его пор

постепенно вытесняется компонентами *A* и *D*. Вверху зоны 2 поры адсорбента содержат только *A* и *D*.

- *Зона 3: адсорбция компонента A*. Это зона между точками ввода сырья и отбора рафината. Когда сырьё движется через зону 3 вниз противоточно восходящему адсорбенту, из него в поры адсорбента избирательно адсорбируется компонент *A*. Одновременно из адсорбента в поток жидкости десорбируется десорбент (компонент *D*), освобождая поровое пространство для компонента *A*.
- *Зона 4: зона изоляции*. Главная задача этой зоны — изолировать компоненты сырья в зоне 3 от экстракта в зоне 1. Вверху зоны 1 поры адсорбента полностью заполнены компонентом *D*. Жидкость, входящая сверху в зону 4, состоит из компонентов *B* и *D*. Правильный подбор скорости потока в зоне 4 предотвращает попадание компонента *B* в зону 1 и исключает загрязнение экстракта.

По температуре кипения десорбирующая жидкость должна сильно отличаться от компонентов сырья. Кроме того, она должна быть способна вытеснять компоненты сырья и, наоборот, вытесняться ими из пор адсорбента. Таким образом, выбранный десорбент должен вступать в конкуренцию с компонентами сырья за доступное поровое пространство исключительно исходя из градиентов концентраций.

## ОПИСАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ

На практике реализовать движение слоя адсорбента весьма непросто. Если говорить о промышленных установках, то наибольшую сложность вызывает обеспечение пробкового режима течения через аппараты большого диаметра при минимальном осевом смещении. В процессе *Sorbex* противоточное движение жидкого сырья и твердого адсорбента осуществляется без физического перемещения последнего. Противоточное движение *имитируется* периодическим переключением точек ввода и отбора жидкости вдоль неподвижного слоя твердого адсорбента. При этой технике *псевдодвижущегося слоя* в действительности перемещается вниз по адсорберу профиль концентраций, показанный на рис. 10.3.1. Вместе с ним перемещаются точки ввода и отбора.

На рис. 10.3.2 показана упрощенная технологическая схема типичной установки *Sorbex*. Разделение происходит в камере адсорбера, разделенной на ряд адсорбирующих слоев. Каждый слой адсорбента поддерживается снизу специальной решеткой, имеющей устройство для высокоэффективного распределения потока. Каждый уровень внутренних решеток соединен отдельной линией с ротационным распределителем потоков. Решетки между слоями адсорбента подают или отводят жидкость из камеры либо просто перераспределяют ее через поперечное сечение камеры в нижерасположенный слой. Число адсорбирующих слоев и линий зависит от цели применения технологии *Sorbex*.

В процессе *Sorbex* ротационный распределитель вводит и отбирает из камеры адсорбера четыре чистых потока. В число этих потоков входят:

- подаваемое *сырьё* — непереработанная смесь всех компонентов сырья;
- отбираемый *разбавленный экстракт* — избирательно адсорбированный компонент или компоненты, разбавленные десорбентом;
- отбираемый *разбавленный рафинат* — удаляемые компоненты, разбавленные десорбентом;
- подаваемый *десорбент* — рециркулирующий десорбент из секции фракционирования.

В любое время активны лишь четыре линии, подводящие и отводящие потоки из адсорбционной камеры. Перемещение потоков вдоль камеры адсорбера осуществляется

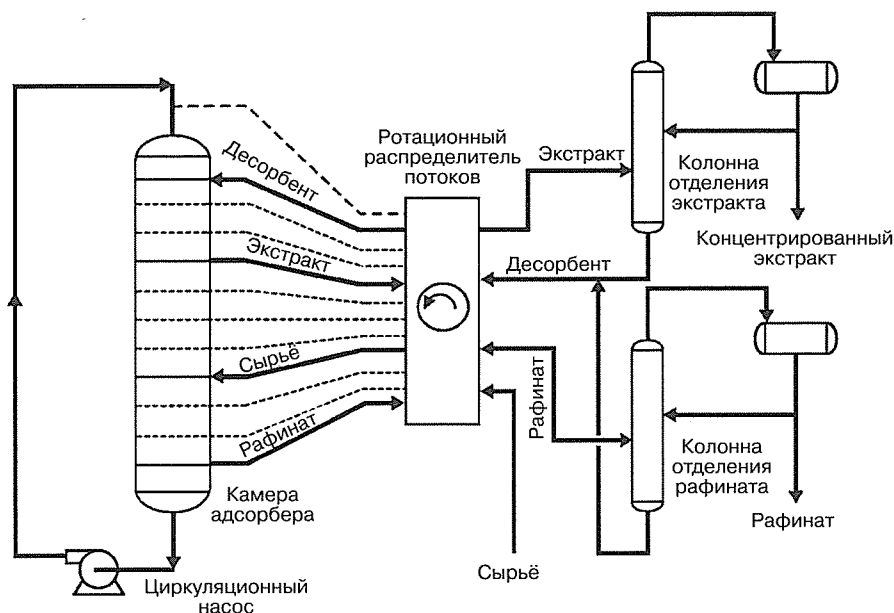


Рис. 10.3.2. Технологическая схема процесса *Sorbex*

уникальным ротационным распределителем потоков, специально разработанным *UOP* для процесса *Sorbex*. Хотя в принципе переключение можно осуществлять большим количеством отдельных двухпозиционных распределителей, ротационный распределитель *UOP* упрощает работу установки *Sorbex* и повышает ее надежность.

Камера адсорбера не имеет функционального верха или низа. Циркуляционный насос подает технологическую жидкость из последнего слоя адсорбента вниз адсорбера в первый слой наверх. Профиль концентраций плавно перемещается вниз за последний слой, проходит через циркуляционный насос и возвращается в первый слой. Действительная скорость потока жидкости в каждой из четырех зон различна, так как неодинаковы скорости подачи или отбора каждого из четырех чистых потоков. Зоны перемещаются вниз вместе с профилем концентраций. Общая скорость циркуляции регулируется циркуляционным насосом. Насос работает при четырех различных величинах подачи, зависящих от того, какая зона проходит в данный момент через насос.

Ротационный распределитель подает разбавленный экстракт в колонну отделения экстракта от десорбента, а разбавленный рафинат — в колонну отделения рафината от десорбента. Десорбент с низа обеих колонн возвращается через ротационный распределитель в камеру адсорбера.

## СРАВНЕНИЕ С АДОРБЦИЕЙ В НЕПОДВИЖНОМ СЛОЕ

Интересно сравнить характеристики непрерывного процесса *Sorbex* и периодического процесса жидкостной хроматографии. При обычном хроматографическом разделении (рис. 10.3.3) в неподвижный слой адсорбента попеременно подаются сырьё и десорбент. Пусть сырьё опять состоит из двух компонентов *A* и *B*. При перемещении сырья через слой компоненты постепенно разделяются, так как основная масса слабее адсорбируемого компонента *B* перемещается быстрее, чем масса сильнее адсорбируемого компо-



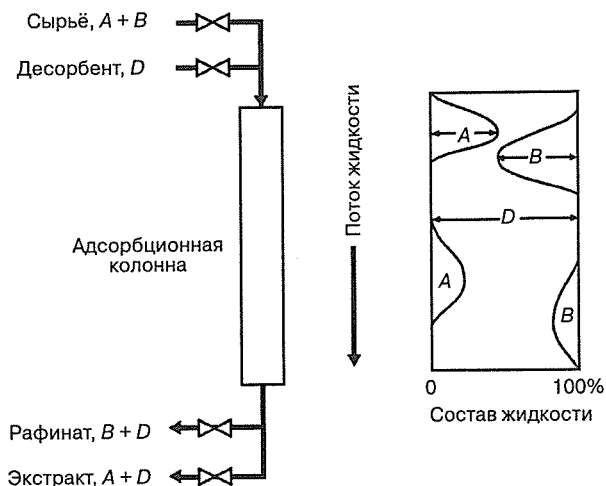


Рис. 10.3.3. Периодическая адсорбция

нента  $A$ . Второй импульс подачи сырья должен быть задержан настолько, чтобы быстро движущийся фронт компонента  $B$  из второго импульса не догнал медленно движущийся тыл компонента  $A$  из первого импульса.

Математический расчет показал, что для периодической адсорбции требуется в 3–4 раза больший объем слоя адсорбента, чем для процесса *Sorbex*, и в два раза больший объем циркулирующего десорбента. Столь значительную разницу можно объяснить без углубления в детали математического расчета. В процессе *Sorbex* каждая часть слоя адсорбента всегда выполняет полезную функцию. В периодическом же процессе отдельные части слоя в определенные промежутки времени «простаивают». Эта ситуация четче всего прослеживается вблизи входа. Когда сырьё входит в слой, адсорбент вблизи входа быстро достигает состояния полного равновесия с сырьем. По мере дальнейшего поступления последнего эта часть адсорбента не выполняет никакой иной функции, кроме перемещения сырья вниз по слою. Аналогично складывается ситуация при вводе десорбента. В слое есть и другие зоны, непродуктивно работающие между импульсами подачи сырья, когда приходится подавать избыточное количество десорбента, чтобы компонент  $B$  не «догнал» компонент  $A$ .

## ОПЫТ ПРОМЫШЛЕННОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ

Процесс *Sorbex*, изобретенный в *UOP* в 1960-х гг., был первым крупномасштабным промышленным применением непрерывного адсорбционного разделения. Первая промышленная установка с применением технологии *Sorbex* — установка *Molex* для отделения линейных парафинов — вступила в строй в 1964 г. В 1971 г. была сдана в эксплуатацию первая промышленная установка *Parex*. *UOP* лицензировала свыше 130 установок *Sorbex* по всему миру, в том числе 78 установок *Parex*, шесть — *MX Sorbex*, 37 — *Molex*, шесть — *Olex*, пять — *Sarex*, одну установку *Cresex* и одну — *Cymex*. Большинство приложений процесса *Sorbex* дают продукты высокой чистоты, которые можно сбывать или использовать в процессах дальнейшей переработки. Например,  $n$ -ксилол, производимый с чистотой 99,9% при очень большом выходе, можно сразу окислять и получать очищенную

терефталевую кислоту. Нормальные парафины  $C_{10}$ – $C_{13}$  производятся с чистотой 99,5% и преобразуются в линейные олефины как предшественники для получения биологически разлагаемых моющих средств. Существует ряд приложений, в которых схему процесса *Sorbex* можно упростить. Один из примеров — процесс *Hysorb*, применяемый для производства концентрированного *n*-ксилола из суммарных ксилолов. Его продукт можно подавать непосредственно в одноступенчатый кристаллизатор, чтобы получить *n*-ксилол высокой чистоты. Такой способ применения процесса полезен при устранении узких мест в многоступенчатых кристаллизаторах, номенклатура извлекаемых продуктов которых ограничена эвтектическими соединениями. Другая упрощенная схема процесса *Sorbex* используется в процессе *Gasoline Molex*. Этот процесс применяется для извлечения *n*-парафинов  $C_5$  и  $C_6$  из легких бензиновых фракций. Получаемый экстракт можно перерабатывать на установке *Penex*, которая изомеризует *n*-парафины в соответствующие высокооктановые разветвленные парафины.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Gembicki, S. A., J. A. Johnson, A. R. Oroskar, and J. E. Rekoske: "Adsorption, Liquid Separation," *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Wiley, 2002.
2. Johnson, J. A.: "Sorbex: Continuing Innovation in Liquid Phase Adsorption," Advanced Study Institute on Adsorption, Vimeiro, Portugal, July 1988.
3. Johnson, J. A., and A. R. Oroskar: "Sorbex Technology for Industrial-Scale Separations," International Symposium on Zeolites as Catalysts, Sorbents, and Detergent Builders, Wurzburg, Germany, September 1988.
4. Johnson, J. A., and H. A. Zinnen: "Sorbex: A Commercially Proven Route to High Purity Chemicals," *Proc. Royal Swedish Academy of Engineering Sciences Symposium*, Stockholm, March 1987.
5. Kulprathipanja, S., and J. A. Johnson: *Handbook of Porous Solids*, Chapter 6.4, "Liquid Separations," J. Weitkamp (ed.), Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2001.
6. Millard, M. T., J. A. Johnson, and R. G. Kabza: "Sorbex: A Versatile Tool for Novel Separations," UOP Technology Conferences, various locations, September 1988.

# Глава 10.4

## ПРОЦЕСС КОМПАНИЙ *UOP* И *FW USA* ДЕАСФАЛЬТИЗАЦИИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

Дэниел Б. Джиллис

*UOP LLC*

*Des Plaines, Illinois*

Фред М. Ван Тайн

*Foster Wheeler USA Corporation*

*Houston, Texas*

### ВВЕДЕНИЕ

Процесс деасфальтизации растворителями, разработанный и лицензируемый компаниями *UOP* и *FWUSA* (*UOP/FWUSA SDA*) — это процесс жидкостной экстракции для переработки вакуумных и атмосферных остатков. В нем соединены технологические решения экстракции (процесс *Demex* компании *UOP*) и деасфальтизации (процесс *LEDA* компании *FW*) растворителями. Результатом этого соединения явилась передовая технология (процесс *UOP/FWUSA SDA*) деасфальтизации растворителями, способная давать продукт наивысшего качества при наименьших эксплуатационных затратах. Используя уникальное сочетание особенностей, процесс *UOP/FWUSA SDA* разделяет вакуумные остатки на компоненты, находящие различное применение — от сырья крекинга до производства асфальтов и базовых компонентов масел. Так как процесс обладает повышенной гибкостью, учитывающей будущие производственные решения, в том числе касающиеся изменений качества сырья, устранения узких мест в производстве и потенциальной возможности сокращения поставок сырой нефти и снижения выхода котельного топлива, он занимает важное место в общей стратегии переработки остатков на предприятии.

### ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА

Процесс *UOP/FWUSA SDA* разделяет вакуумные остатки на два компонента: сравнительно чистый, свободный от примесей деасфальтизат и высоковязкий асфальтит (битум). Как и деасфальтизация пропаном, процесс *UOP/FWUSA SDA* использует способность легких парафиновых углеводородов отделять тяжелые асфальтеновые компоненты остатков. Большая часть примесей сырья остается в них. Извлеченный деасфальтизат с низким содержанием примесей находит множество применений, но в первую очередь используется как дополнительное сырьё для *FCC* или гидрокрекинга.

В асфальтит установки *UOP/FWUSA SDA* переходит основная часть примесей сырья, поэтому он имеет большую вязкость и низкую пенетрацию и применяется для производства асфальтов и вяжущих, а также в качестве компонента котельного топлива. В числе других возможных применений можно указать производство водорода, синтетического газа, топливного газа с низкой теплотворной способностью, а также использование в качестве компонента твердых топлив.

В отличие от обычной деасфальтизации пропаном, в процессе *UOP/FWUSA SDA* для получения высокого выхода высококачественного деасфальтизата используются уникальное сочетание более тяжелых экстрагентов, технология сверхкритического извлечения экстрагентов и патентованные контактные устройства экстракторов. На рис. 10.4.1 показана упрощенная современная технологическая схема установки *UOP/FWUSA SDA*. Эта схема, разработанная на основании результатов эксплуатации опытных и промышленных установок с учетом детального технического анализа различных ее элементов, снижает эксплуатационные и капитальные затраты и дает целевой выход продуктов требуемого качества.

Вакуумные остатки смешиваются с растворителем и подаются в вертикальный экстрактор, где эта смесь разделяется на деасфальтизат и асфальтит. Их выход и качество зависят от количества примесей в сырье, доли и состава используемого растворителя, а также рабочих условий в экстракторе.

Нисходящий поток обогащенного асфальтенами тяжелого битумного компонента и восходящий поток раствора деасфальтизата и экстрагента разделяются в экстракторе патентованным контактным устройством. В конструкции экстрактора также предусмотрена уникальная система распределения потока жидкости, снижающая возможность зарастания контактного устройства. В результате повышения глубины разделения за счет этих особенностей уменьшаются, по сравнению с предыдущими конструкциями, размер экстрактора и общая стоимость установки *UOP/FWUSA SDA*.

Выходящий с верха экстрактора раствор деасфальтизата нагревается до критической температуры сначала путем теплообмена с извлеченным экстрагентом, а затем в подогревателе прямого нагрева либо горячим маслом. Разделение деасфальтизата и растворителя-экстрагента осуществляется в сверхкритических условиях в сепараторе деасфальтизата. Извлеченный экстрагент возвращается в экстрактор. Так как большая

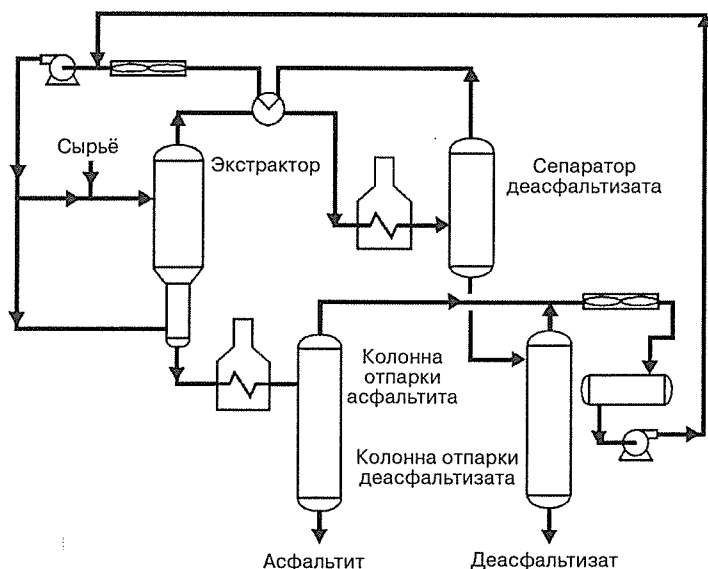


Рис. 10.4.1. Упрощенная технологическая схема установки *UOP/FWUSA SDA*

часть экстрагента извлекается при сверхкритической температуре, его теплоту можно эффективно утилизировать путем теплообмена. Поэтому сверхкритическое извлечение экстрагента снижает расход теплоносителей более чем на одну треть по сравнению с предыдущими конструкциями докритического извлечения.

Чтобы свести потери растворителя к минимуму, его остатки в деасфальтизате, выходящем из сепаратора деасфальтизата, и асфальтите, выходящем из экстрактора, извлекают в колоннах отпарки деасфальтизата и асфальтита. Извлеченный экстрагент также возвращают в экстрактор. Если необходимо извлекать смолы промежуточного качества (например, при производстве специального асфальта или когда требуется независимо управлять качеством деасфальтизата и асфальтита), между экстрактором и сепаратором деасфальтизата можно установить смолоотстойник.

## ТИПИЧНОЕ СЫРЬЁ

Процесс деасфальтизации растворителями (как правило, бутаном или пропан-бутановой смесью) долгое время применялся для приготовления высоковязких компонентов масел из асфальтенсодержащих нефтяных остатков [8, 9]. Множество промышленных установок деасфальтизации растворителями использовалось для производства дорожных покрытий и специальных асфальтов из пригодных для этого вакуумных остатков.

Расширение применения процесса *FCC* и рост цен на сырую нефть потребовали максимального увеличения выхода сырья для крекинга. Эти обстоятельства привели к распространению процесса деасфальтизации растворителями на подготовку сырья *FCC* из вакуумных остатков. Текущая тенденция к максимальному производству дистиллятных масел также дала толчок к более широкому применению процесса в целях приготовления из вакуумных остатков сырья для гидрокрекинга.

Процесс деасфальтизации растворителями прибавляет к вакуумному дистилляту дополнительное количество высококачественного парафинового продукта из тяжелых неперегоняемых вакуумных остатков. Типичным сырьем процесса *SDA* служат вакуумные остатки с нижней границей кипения 1060 °F (570 °C), хотя в нем перерабатывают и атмосферные остатки. Вакуумные остатки часто содержат большое количество металлов (главным образом никеля и ванадия), коксового (углеродного) остатка, азота, серы и асфальтенов. В табл. 10.4.1 приведены три примера вакуумных остатков с широким спектром свойств, которые могут быть переработаны в процессе деасфальтизации растворителями.

**Таблица 10.4.1.** Типичное сырьё процесса деасфальтизации растворителями

	Истинная температура НК вакуумных остатков, °C	Плотность, °API	Коксовый остаток, %масс.	Содержание серы, %масс.	Содержание Ni + V, г/т
Тяжелая аравийская нефть	570	3,6	25,1	5,5	193
Тяжелая канадская нефть	570	8,1	17,4	2,7	110
Канадская нефть	570	11,7	15,0	1,5	50

## ВЫХОД И КАЧЕСТВО ПРОДУКТОВ

Обычным сырьем для процесса *UOP/FWUSA SDA* является вакуумная фракция нефти. В табл. 10.4.2 приведены типичные свойства вакуумных газойлей и остатков двух пространенных сортов ближневосточной нефти. Как показывает таблица, вакуумные остатки содержат практически все асфальтеновые (нерастворимые в  $C_7$ ) и металлоорганические ( $V + Ni$ ) примеси и большую часть коксового остатка Конрадсона сырой нефти. Каждая из этих примесей может существенно повлиять на выбор условий и катализатора, применяемых на установках переработки в неподвижном слое.

Таблица 10.4.2. Свойства сырья

Сырьё	Атмосферный остаток	Вакуумные газойли	Вакуумные остатки
Аравийская легкая нефть			
Граница разделения, °F (°C)	> 650 (> 343)	650–1050 (343–566)	> 1050 (> 566)
Выход на сырую нефть, %об.	38,8	26,3	12,5
Относительная плотность	0,9535	0,9206	1,0224
Содержание серы, %масс.	3,0	2,48	4,0
Содержание азота, %масс.	0,16	0,08	0,31
Коксовый остаток, %масс.	8,2	0,64	20,8
Содержание металлов ( $V + Ni$ ), г/т	34	0	98
Коэффициент $K$ по <i>UOP</i>	11,7	11,8	11,4
Компоненты, нерастворимые в $C_7$ , %масс.	3,5	0	10
Аравийская тяжелая нефть			
Граница разделения, °F (°C)	> 650 (> 343)	650–1050 (343–566)	> 1050 (> 565)
Выход на сырую нефть, %об.	53,8	30,6	23,2
Относительная плотность	0,9816	0,9283	1,052
Содержание серы, %масс.	4,34	2,92	6,0
Содержание азота, %масс.	0,27	0,09	0,48
Коксовый остаток, %масс.	13,3	0,99	27,7
Содержание металлов ( $V + Ni$ ), г/т	125	0	269
Коэффициент $K$ по <i>UOP</i>	11,5	11,7	11,3
Компоненты, нерастворимые в $C_7$ , %масс.	6,9	0	15

Процесс *UOP/FWUSA SDA* может избирательно удалять большинство этих примесей. В табл. 10.4.3 и 10.4.4 приведены примеры свойств деасфальтизата, полученного при различной глубине экстракции из вакуумных остатков аравийской нефти, описанных в таблице. Избирательность процесса к удалению примесей иллюстрируется отсутствием асфальтенов и значительно сниженным содержанием металлов и коксемости по Конрадсону в получаемом деасфальтизате. Эти таблицы показывают также, что при увеличении выхода качество деасфальтизата снижается. В случае легкой аравийской нефти глубина деметаллизации падает с 98% при 40%-ном выходе до 80% — при 78%-ном. Та-

кое же ухудшение качества деасфальтизата с увеличением его выхода наблюдается в случае тяжелой аравийской нефти.

**Таблица 10.4.3.** Свойства деасфальтизата вакуумных остатков легкой аравийской нефти

	Выход деасфальтизата, %об. на вакуумный остаток		
	40	60	78
Относительная плотность	0,9406	0,9638	0,9861
Содержание серы, %масс.	2,34	2,83	3,25
Содержание азота, %масс.	0,1	0,15	0,21
Содержание металлов (V + Ni), г/т	3	7	19
Коксовый остаток, %масс.	2,85	6,36	10,7
Компоненты, нерастворимые в C <sub>7</sub> , %масс.	—	—	0,05
Коэффициент <i>K</i> по <i>UOP</i>	11,9	11,7	11,6

**Таблица 10.4.4.** Свойства деасфальтизата вакуумных остатков тяжелой аравийской нефти

	Выход деасфальтизата, %об. на вакуумный остаток	
	30	55
Относительная плотность	0,9576	0,9861
Содержание серы, %масс.	3,53	4,29
Содержание азота, %масс.	0,14	0,2
Содержание металлов (V + Ni), г/т	16	38
Коксовый остаток, %масс.	4,79	10,1
Компоненты, нерастворимые в C <sub>7</sub> , %масс.	—	< 0,05
Коэффициент <i>K</i> по <i>UOP</i>	12,0	11,8

В табл. 10.4.5 и 10.4.6 представлены примерные свойства асфальтита, получаемого в процессе *UOP/FWUSA SDA* из вакуумных остатков двух сортов аравийской нефти. При высоких скоростях извлечения эти продукты имеют нулевой показатель пенетрации и для получения приемлемых пропиточных асфальтов могут смешиваться с более мягкими вакуумными остатками.

**Таблица 10.4.5.** Свойства асфальтитов, получаемых из вакуумных остатков легкой аравийской нефти

	Глубина экстракции, %об. на вакуумный остаток		
	40	60	78
Выход, %об. на мазут	19,3	12,9	7,0
Относительная плотность	1,0769	1,11	1,154
Содержание серы, %масс.	4,96	5,52	6,31
Содержание металлов (V + Ni), г/т	154	216	341
Температура размягчения, °F (°C)	190 (88)	215 (102)	177 (368)

**Таблица 10.4.6.** Свойства асфальтитов, получаемых из вакуумных остатков тяжелой аравийской нефти

	Глубина экстракции, %об. на вакуумный остаток	
	30	55
Выход, %об. на мазут	30,2	19,4
Относительная плотность	1,0925	1,1328
Содержание серы, %масс.	6,93	7,82
Содержание металлов (V + Ni), г/т	364	515
Температура размягчения, °F (°C)	219 (104)	300 (149)

### Физические свойства

Повышение выхода деасфальтизата влияет на его физические свойства следующим образом (табл. 10.4.7).

*Плотность.* При увеличении выхода деасфальтизата его плотность растет.

*Вязкость.* При увеличении выхода деасфальтизата его вязкость растет (что соответствует более тяжелому деасфальтизату).

*Содержание компонентов, нерастворимых в гептане.* При увеличении выхода деасфальтизата содержание компонентов, нерастворимых в гептане (асфальтенов), остается очень низким. Всё же при приближении глубины извлечения к 100% содержание асфальтенов растет, приближаясь к содержанию в сырье.

*Температура застывания.* При низкой величине выхода температура застывания высока, что согласуется с парафинистой природой деасфальтизата. При увеличении выхода менее парафинистые соединения растворяются, что во многих случаях выражается в снижении температуры застывания. При дальнейшем увеличении и приближении выхода к 100% температура застывания деасфальтизата приближается к температуре застывания сырья.

**Таблица 10.4.7.** Деасфальтизация вакуумных остатков тяжелой аравийской нефти растворителями: свойства деасфальтизата

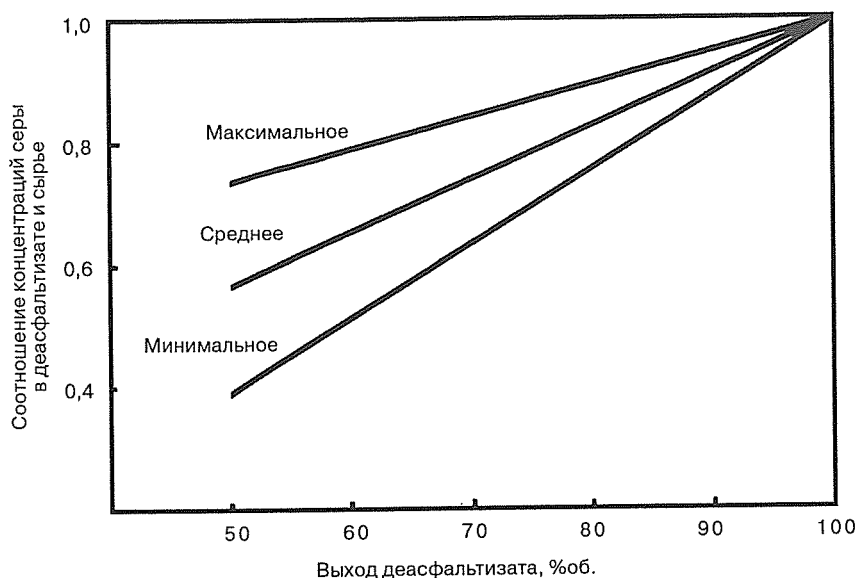
	Вакуумные остатки	Выход деасфальтизата, %об. на сырьё			
		15,1	47,4	65,3	73,8
Плотность, °API	3,6	20,3	14,6	10,8	9,4
Вязкость при 100 °C по Сейболту, с	70,900	183	599	1590	2540
Вязкость при 150 °C по Сейболту, с	3,650	82,5	132	263	432
Температура застывания, °C	74	54	32	38	41
Компоненты, нерастворимые в гептане, %масс.	16,2	0,01	0,01	0,01	0,03

Источник: J. C. Dunmyer, "Flexibility for the Refining Industry," *Heat Eng.*, 53–59 (October–December 1977).

### Сера

Распределение серы между деасфальтизатом и асфальтитом зависит от выхода первого. На рис. 10.4.2 показана типичная зависимость среднего, максимального и минимального соотношения концентраций серы в деасфальтизате и сырье от выхода деасфальтизата для широкого ряда вакуумных остатков. Для данного типа сырья соотношение концен-





**Рис. 10.4.2.** Зависимость соотношения концентраций серы в деасфальтизате и сырье от выхода деасфальтизата

траций близко к линейному — особенно при значениях выхода, превышающих 50%об. [18, 19].

Способность растворителя избирательно удалять примеси из сырья в асфальтит не так резко выражена для серы, как для металлов [16]. Это иллюстрирует рис. 10.4.6. Атомы серы между парафиновыми и ароматическими молекулами распределены более равномерно, чем атомы металлов, которые концентрируются в ароматических молекулах. Во многих случаях низкое содержание металлов в деасфальтизате делает его гидрообессеривание технически осуществимым и экономически целесообразным.

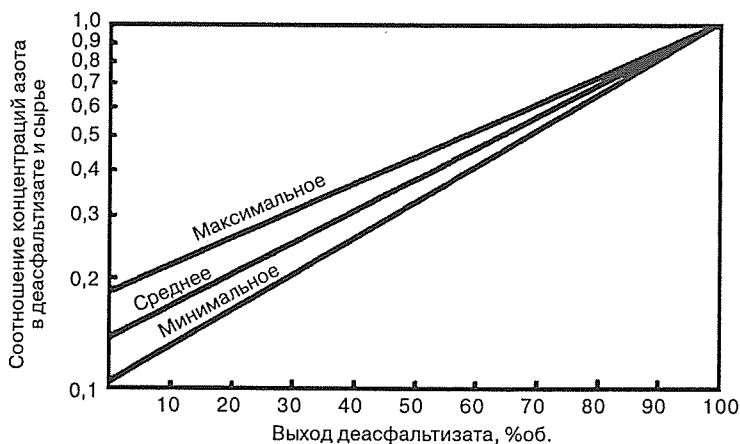
## Азот

На рис. 10.4.3 показана зависимость среднего, максимального и минимального соотношения концентраций азота в деасфальтизате и сырье от выхода деасфальтизата для широкого ряда вакуумных остатков. Прямая линия на полулогарифмическом графике говорит о том, что зависимость экспоненциальная. Данные рис. 10.4.3 показывают, что различия в способности растворителя избирательно удалять азот в асфальтит для различных видов вакуумных остатков незначительны. Разность между максимальными и минимальными величинами соотношения существенно меньше, чем на графике распределения серы (см. рис. 10.4.2).

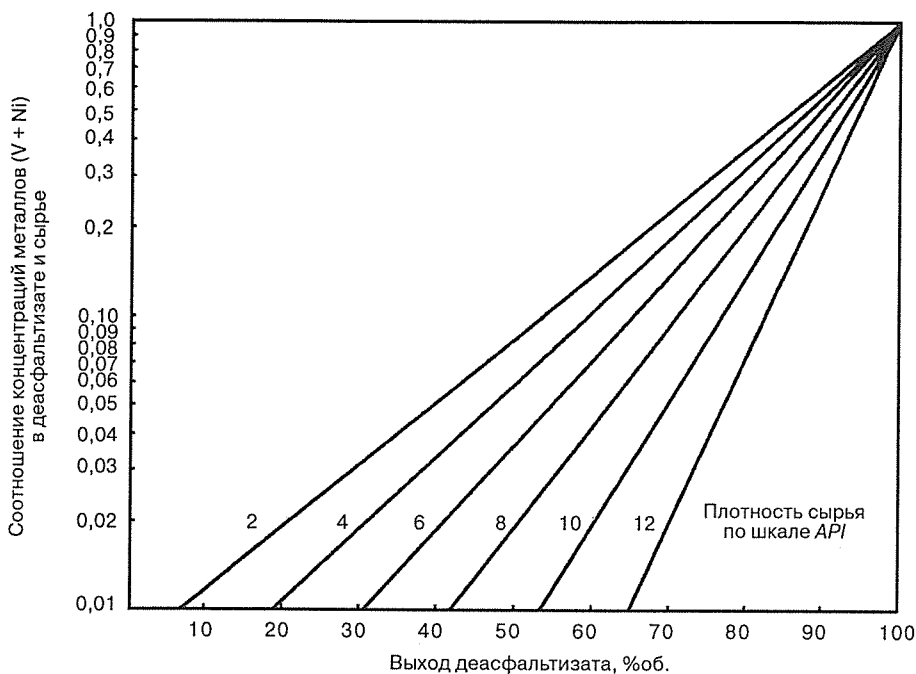
Способность процесса *SDA* избирательно удалять серосодержащие примеси выше, чем азотсодержащие (см. рис. 10.4.6.) [1, 16].

## Металлы

На рис. 10.4.4 показана зависимость соотношения концентраций металлов ( $V + Ni$ ) в деасфальтизате и сырье от выхода деасфальтизата. Прямая линия говорит о том, что содержание металлов в деасфальтизате экспоненциально зависит от его выхода.



**Рис. 10.4.3.** Зависимость отношения концентраций азота в деасфальтизате и сырье от выхода деасфальтизата



**Рис. 10.4.4.** Зависимость соотношения концентраций металлов (V + Ni) в деасфальтизате и сырье от выхода деасфальтизата

О такой зависимости сообщалось ранее [1, 16]. Рисунок показывает также, что распределение металлов сильно зависит от плотности сырья. Данные на рисунке отражают среднюю величину соотношения; для некоторых видов сырья, например для вакуумных остатков канадской сернистой нефти и нефти «Тиа Хуана», они значительно отклоняют-

ся от средних значений. Для ранее не испытывавшихся видов сырья определение точной зависимости качества деасфальтизата от его выхода требует данных опытных установок.

Распределения никеля и ванадия между деасфальтизатом и асфальтитом схожи, но не одинаковы (см. рис. 10.4.6.) [16]. На рис. 10.4.4 показано, что металлы удаляются из деасфальтизата значительно в большей степени, чем сера и азот. Например, при деасфальтизации вакуумных остатков тяжелой аравийской нефти с объемным выходом деасфальтизата 65% соотношения примесей в деасфальтизате и сырье имеют следующие значения (в процентах от исходного):

Сера	72,7
Азот	50,0
Никель	13,8
Ванадий	16,3
Коксовый остаток Конрадсона	49,0

Высокая глубина удаления металлов из деасфальтизата крайне важна для его каталитической переработки. Экономически целесообразная гидропереработка деасфальтизата возможна благодаря низкому содержанию в нем металлов.

### Коксуемость по Конрадсону — коксовый остаток (*CCR*)

Избирательность растворителя к удалению примесей для коксового остатка примерно того же порядка, что и для азота, но значительно выше, чем для серы.

Влияние коксуемости по Конрадсону<sup>1</sup> на крекинг деасфальтизата менее неблагоприятно, чем на крекинг дистиллятов вторичного происхождения [4]. Деасфальтизат с 2% коксового остатка хорошо подходит для *FCC*; он дает меньше кокса и больше бензина, чем дистилляты коксования.

На рис. 10.4.5 показано, что соотношение *CCR* в деасфальтизате и сырье экспоненциально зависит от выхода деасфальтизата. Как и в случае металлов, это соотношение во многом определяется плотностью сырья. Данные на рис. 10.4.5 отражают среднюю величину соотношения; их не следует использовать в расчетах.

Как и в случае металлов, некоторые виды сырья, например вакуумные остатки канадской сернистой нефти и нефти «Тиа Хуана», значительно отклоняются от средних значений (рис. 10.4.6).

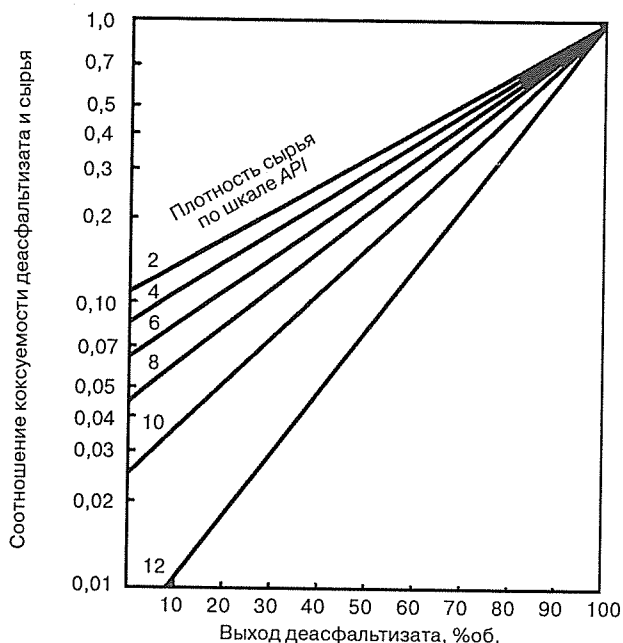
## ПАРАМЕТРЫ ПРОЦЕССА

На выход и качество продуктов влияют несколько технологических параметров. В их число входят давление и температура экстракции, состав растворителя и степень разделения.

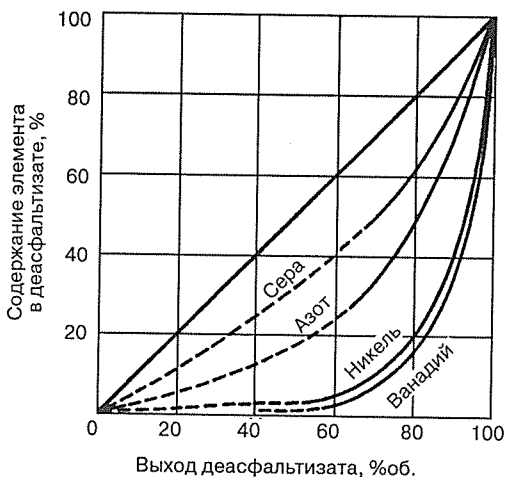
### Давление и температура экстракции

Давление экстракции, выбираемое для поддержания смеси растворителя и сырья в экстракторе в жидком состоянии, зависит от критического давления применяемого растворителя. При нормальной работе, когда давление экстракции и состав растворителя фиксированы, выход и качество деасфальтизата регулируются температурой в экстракторе путем изменения температуры циркулирующего растворителя. Повышение темпе-

<sup>1</sup> Коксовый остаток Конрадсона (коксуемость) — показатель, определяемый путем стандартного теста (по методике *ASTM D-189*), равный количеству остатка (кокса) после выпаривания и пиролиза пробы при заданных условиях. Он выражается в %масс. и отражает относительную склонность образца к образованию кокса.



**Рис. 10.4.5.** Зависимость соотношения коксеемкости деасфальтизата и сырья от выхода деасфальтизата



**Рис. 10.4.6.** Избирательность при деасфальтизации растворителями (публикуется с разрешения Gulf Publishing Company, издателя *Hydrocarbon Processing*, 1973 г., № 5 (52), с. 110–113)

ратуры последнего снижает растворимость тяжелых компонентов остатков и улучшает качество деасфальтизата за счет снижения его выхода. Однако температура экстракции должна поддерживаться ниже критической температуры растворителя, так как при более высоких температурах никакая часть сырья не растворима в экстрагенте и разделения не происходит.

### Состав растворителя

Растворители, применяемые в процессе *UOP/FWUSA SDA*, обычно включают такие компоненты, как пропан, бутаны, пентаны и различные их смеси. Поскольку эти продукты обычно производятся на самом НПЗ, они обходятся сравнительно недорого. Кроме того, большая часть растворителя циркулирует на установке и скорость добавки свежего растворителя сравнительно мала.

Увеличение молекулярной массы растворителя повышает выход деасфальтизата за счет того, что в нем удерживается больше тяжелых, смолистых компонентов сырья. Вместе с тем оно ведет к снижению качества деасфальтизата, так как тяжелые компоненты содержат больше примесей. Следовательно, правильный выбор растворителя требует нахождения компромисса между повышением выхода и снижением качества. Когда требуется деасфальтизат наивысшего качества, выбирают, как правило, легкие растворители. Но они дают меньший выход деасфальтизата. Если желателен высококачественный деасфальтизат при достаточно большом выходе, применяют промежуточные растворители, такие как бутаны. И наконец, когда нужен максимальный выход деасфальтизата (например, когда он подвергается гидроочистке перед дальнейшей переработкой), используют такие тяжелые растворители, как пентаны.

### Степень разделения

На степень разделения деасфальтизата и асфальтита существенно влияет количество растворителя, смешиваемого с поступающим в экстрактор сырьем. Увеличение количества растворителя улучшает разделение и дает более качественный деасфальтизат.

Влияние скорости циркуляции растворителя на качество деасфальтизата иллюстрирует рис. 10.4.7. В показанном примере при соотношении растворителя к сырью 3:1 деасфальтизат, извлекаемый с выходом 50 %об., содержит 40 г/т металлов. Когда то же самое сырьё перерабатывается с соотношением растворитель/сырьё 5:1, при том же выходе деасфальтизата 50 %об. содержание металлов снижается до 30 г/т.

Так как скорость циркуляции растворителя на установке значительно больше скорости подачи сырья, выгоду от улучшения качества деасфальтизата необходимо сопоставить с дополнительными эксплуатационными затратами на ускоренную циркуляцию

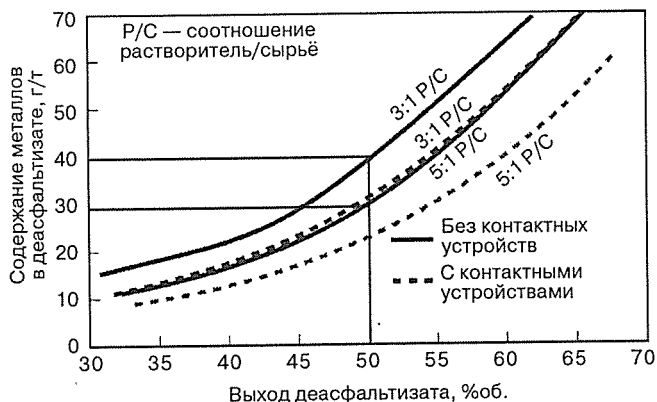


Рис. 10.4.7. Влияние скорости циркуляции растворителя и наличия контактных устройств на качество деасфальтизата

и извлечение растворителя, а также с капитальными затратами на увеличение размеров оборудования. Для случая на рис. 10.4.7 улучшение качества деасфальтизата за счет увеличения скорости циркуляции растворителя влечет за собой повышение эксплуатационных и капитальных затрат примерно на 50%.

В случае экстрактора *UOP/FWUSA SDA* с патентованными контактными устройствами зависимость между выходом и качеством деасфальтизата улучшается за счет повышения степени разделения. Как показывает рис. 10.4.7, контактные устройства восполняют требуемое повышение скорости циркуляции, позволяя извлекать более качественный деасфальтизат при том же выходе, или, наоборот, извлекать больше деасфальтизата при том же качестве. Кроме того, применение контактных устройств исключает дополнительные эксплуатационные и капитальные затраты на повышение скорости циркуляции растворителя.

## СИСТЕМЫ ЭКСТРАКЦИИ

Эффективность процесса деасфальтизации сильно зависит от характеристик жидкостного экстрактора. В конструкции экстрактора, перерабатывающего тяжелое, вязкое сырьё, должны быть преодолены ограничения массопереноса, чтобы получить максимальный выход деасфальтизата при заданном качестве. Существуют два основных типа экстракторов, применяемых при деасфальтизации растворителями: смесительно-отстойные (одноступенчатые или последовательные многоступенчатые) и противоточные колонные (многоступенчатые).

### Смесительно-отстойная экстракция

Первыми промышленными аппаратами деасфальтизации растворителями были смесительно-отстойные экстракторы. Это простейшая система непрерывной экстракции [10]. Она состоит из смесителя (обычно встроенный статический смеситель или клапан), который тщательно смешивает сырьё и растворитель перед подачей их в отстойник. Время пребывания смеси в отстойнике должно быть достаточным для отделения тяжелой битумной фазы (рафината) под действием силы тяжести из более легкой фазы (экстракта). Одноступенчатому смесительно-отстойному экстрактору в лучшем случае соответствует одна ступень равновесной экстракции, поэтому деасфальтизат и асфальтит разделяются хуже, чем в противоточном многоступенчатом колонном экстракторе. О худшем качестве разделения свидетельствует более высокое содержание никеля и ванадия в деасфальтизате смесительно-отстойного экстрактора. В табл. 10.4.8 сравниваются показатели качества деасфальтизата, получаемого из вакуумных остатков кувейтской нефти одноступенчатой равновесной и многоступенчатой противоточной экстракцией [11]. Данные получены при соотношении 6:1 растворителя к сырью.

**Таблица 10.4.8.** Деасфальтизация вакуумных остатков кувейтской нефти растворителями

Выход асфальтита на сырьё, %об.	Доля (Ni + V) сырья, переходящего в деасфальтизат, %	
	Одноступенчатая	Многоступенчатая противоточная
8	22	8
10	17	4,5
12	13	2

Источник: C. G. Hartnett, "Some Aspects of Heavy Oil Processing," API 37th Midyear Meeting, New York, May 1982.

Одноступенчатые смесительно-отстойные экстракторы постепенно были вытеснены противоточными колонными, преимущество которых становилось всё более очевидным. Максимальный выход высококачественного деасфальтизата для производства масел стимулировал появление многоступенчатых противоточных экстракционных колонн практически на всех предприятиях, производящих смазочные масла.

Некоторые разработчики процесса *SDA* недавно выступили в пользу возврата к смесительно-отстойной системе экстракции для переработки вакуумных остатков в сырье для крекинга — кстати, значительно менее ценного продукта, чем высоковязкий компонент для получения смазочных масел. Основой для подобного утверждения послужил простой расчет, что меньшая стоимость смесительно-отстойной системы покрывает потерю ценности продукции из-за меньшего выхода деасфальтизата. При этом упускалось из виду, что это справедливо лишь для небольших потерь выхода при относительно небольшом превышении объема производства деасфальтизата над запасами остаточного сырья — и, стало быть, целесообразно только для очень больших значений выхода деасфальтизата (превышающих 90%об.). Для перерабатываемых в настоящее время тяжелых остатков это не всегда достижимо.

### Противоточная экстракция

Как показывает табл. 10.4.8, противоточная экстракция обеспечивает значительно более эффективное разделение деасфальтизата и асфальтита, чем одноступенчатая смесительно-отстойная. В этом подразделе рассматриваются основные факторы, влияющие на конструкцию промышленной противоточной экстракционной колонны.

Противоточный контакт сырья и экстрагента обеспечивается в экстракционном аппарате, называемом *контактором* или *экстрактором*. Жидкий растворитель (легкая фаза) поступает в основание экстрактора и поднимается вверх в виде сплошной фазы. Сырьё поступает в верхнюю часть колонны и неподвижными или вращающимися отражателями разбивается на капли, которые под действием силы тяжести опускаются через восходящий поток сплошной фазы. При движении капель деасфальтизат растворяется в экстрагенте, а в каплях остаются нерастворимые асфальтены и смолы, насыщенные растворителем. Эти капли скапливаются внизу аппарата, коалесцируют и непрерывно отбираются в виде тяжелой фазы, или рафината.

Достигнув верха колонны, сплошная фаза, содержащая растворенный деасфальтизат, нагревается, что вызывает отделение от раствора некоторой части более тяжелых, ароматических компонентов. Капли отделившейся тяжелой жидкости опускаются через восходящий поток сплошной фазы раствора экстрагента и деасфальтизата, действуя как флегма и улучшая четкость отделения последнего. Этот тип разделения подобен обычному процессу дистилляции.

Из промышленно применяемых колонных экстракторов наиболее распространены роторно-дисковые контакторы (РДК) и тарельчатые колонны. Первые превосходят вторые благодаря повышенной гибкости в работе и лучшему качеству деасфальтизата [12], давая на 3—5% больший выход деасфальтизата при том же его качестве [10, 12].

Недавно вместо тарельчатых колонн и РДК были применены насадочные колонны с регулярной насадкой. Благодаря большой эффективности этой насадки они обеспечивают те же скорости подачи сырья при меньших размерах экстрактора.

На рис. 10.4.8 показано устройство РДК. Он состоит из вертикального аппарата, разделенного на ряд секций кольцевыми перегородками (кольцами статора), закрепленными на стенке. В центре каждого отсека находится вращающийся диск, насаженный на

вращающийся вал (ротор). Вал приводится в движение регулируемым приводом через основание или верх колонны. Вверху последней имеются обогреваемые паром змеевики для создания внутреннего орошения. В верхней и нижней секциях предусмотрены распределительные решетки. Число секций, их размеры, местоположение форсунки подачи сырья и интервал скоростей вращения ротора выбираются так, чтобы обеспечить оптимальную работу контактора.

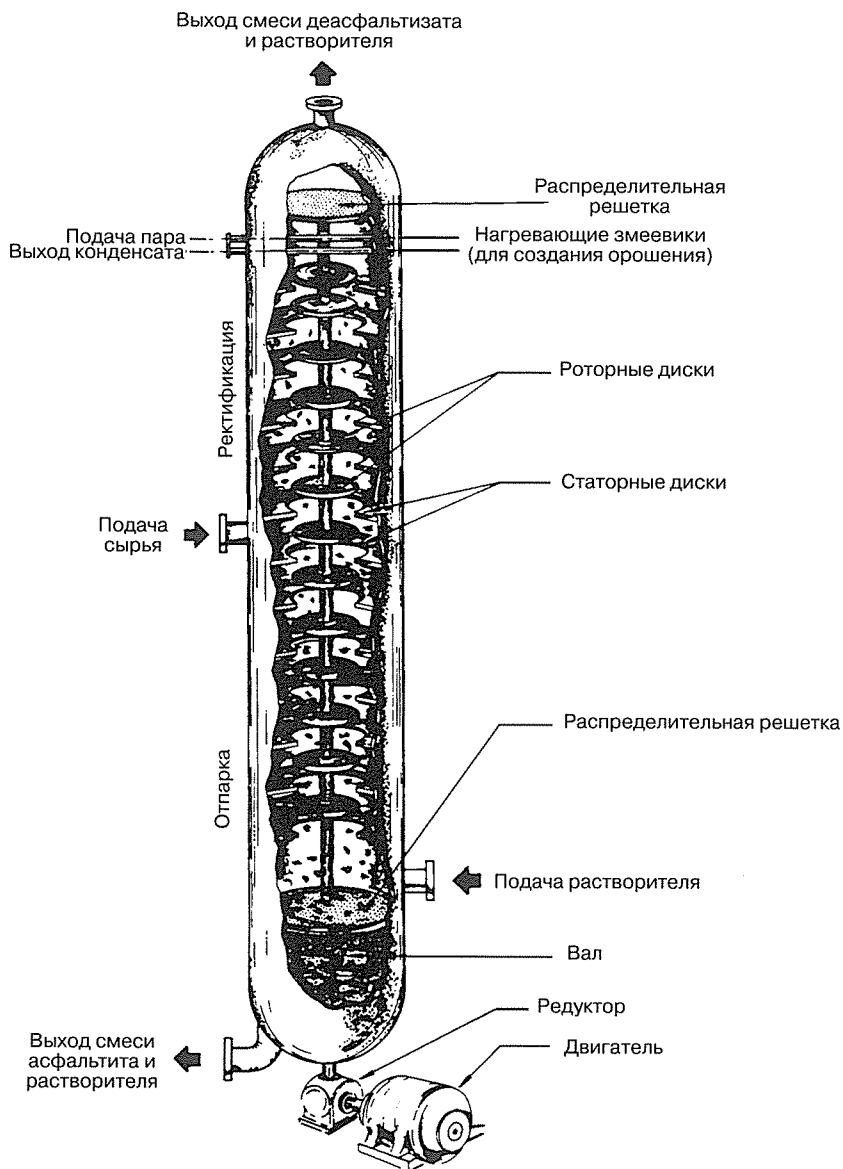


Рис. 10.4.8. РДК



## Производительность РДК

Предельная производительность контактора определяется условиями, при которых происходит захлебывание колонны. Признаками захлебывания являются исчезновение границы раздела между фазами растворителя и асфальтита внизу колонны и ухудшение качества деасфальтизата. Обычно захлебывание происходит довольно резко, и если его вовремя не устранить, асфальтит может попасть в систему извлечения деасфальтизата.

Максимальная производительность колонны РДК зависит от энергии, подводимой диском ротора. Подводимая энергия определяется выражением [12, 13]

$$E = \frac{N^3 R^5}{H D^2},$$

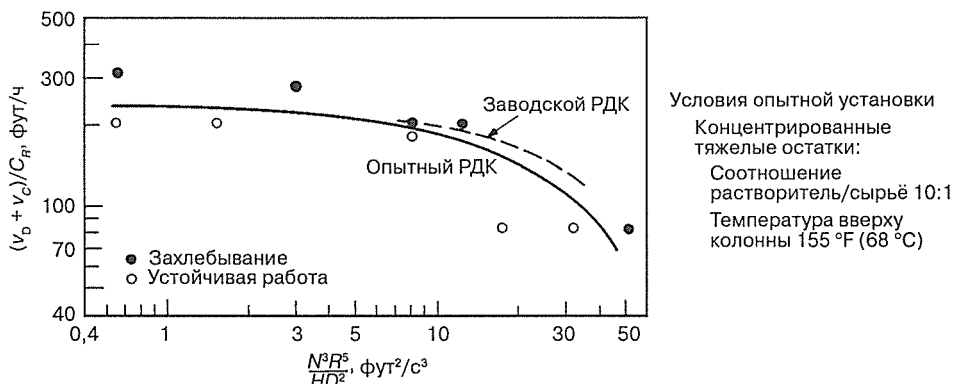
где  $E$  — коэффициент подвода энергии, фут<sup>2</sup>/с<sup>3</sup>;  $N$  — скорость вращения ротора, об/с;  $R$  — диаметр диска ротора, фут;  $H$  — высота секции, фут;  $D$  — диаметр колонны, фут.

Производительность колонны определяется выражением

$$T = \frac{v_d + v_c}{C_R},$$

где  $T$  — производительность колонны, фут/ч;  $v_d$  — приведенная скорость сырья (диспергированная фаза), фут/ч;  $v_c$  — приведенная скорость растворителя (сплошная фаза), фут/ч;  $C_R$  — коэффициент, определяемый внутренней геометрией РДК [14] (его можно принять равным меньшей из величин  $O^2/D^2$  и  $(D^2 - R^2)/D^2$ , где  $O$  — диаметр просвета статора, фут).

Для данной внутренней геометрии РДК и для данной системы (при постоянном соотношении растворитель/сырьё) величина  $v_d + v_c$  при захлебывании (при максимальной производительности колонны) является плавной функцией коэффициента подвода энергии  $E$ . Вид этой функции для случая деасфальтизации пропаном при производстве смазочных масел показан на рис. 10.4.9. Зависимость позволяет применять опытные данные путем масштабирования к установкам промышленных размеров или выполнять перерасчет производительности существующей колонны при других условиях.



**Рис. 10.4.9.** Производительность РДК для деасфальтизации пропаном (публикуется с разрешения Pennwell Publishing Company, издателя журнала *Oil and Gas Journal* от 8 мая 1961 г., № 59, с. 90–94)

## Градиент температур в РДК

Поддерживая градиент температур в экстракционной колонне, можно улучшить качество деасфальтизата, не снижая его выход. Положительная разность температур наверху и внизу РДК создает внутреннее орошение вследствие меньшей растворимости сырья в экстрагенте наверху колонны, чем внизу. Внутреннее орошение обеспечивает часть энергии для смешивания и повышает избирательность процесса экстракции аналогично орошению в дистилляционной колонне.

В табл. 10.4.9 показано влияние градиента температур в РДК на процесс экстракции. Заметим, что температура вверху РДК поддерживалась постоянной, а выход деасфальтизата существенно не изменился.

**Таблица 10.4.9.** Влияние градиента температур в РДК на качество деасфальтизата

Градиент температур в РДК, °С	Выход деасфальтизата, %об.	Свойства деасфальтизата		
		Плотность, °API	Содержание Ni, г/т	Содержание V, г/т
14	83,0	22,3	0,75	0,55
23	83,3	23,4	0,50	0,40

*Источник:* R. J. Thegze, R. J. Wall, K. E. Train, and R. B. Olney, *Oil Gas J.*, 59, 90–94 (May 8, 1961).

## Скорость вращения ротора РДК

Скорость вращения ротора РДК оказывает существенное влияние на выход и свойства деасфальтизата и асфальтита. При тех же прочих параметрах увеличение оборотов ротора в определенных пределах может повысить выход деасфальтизата. Этот прирост является прямым результатом увеличения скоростей массопереноса при повышении оборотов ротора.

Влияние скорости вращения ротора на выход и качество продуктов носит более выраженный характер при малой пропускной способности и малых оборотах ротора. При высокой пропускной способности существенная часть энергии смешения поступает от самих противоточно движущихся фаз; в этом случае небольшой скорости вращения ротора будет вполне достаточно для достижения оптимального режима работы экстракционной системы.

Влияние скорости вращения ротора на выход и свойства продуктов при малой пропускной способности иллюстрирует табл. 10.4.10. Заметим, что повышение выхода деасфальтизата сопровождается лишь незначительным ухудшением его качества.

**Таблица 10.4.10.** Влияние скорости вращения ротора на процесс экстракции

Скорость вращения ротора, об/мин	Свойства деасфальтизата				
	Выход, %об.	Вязкость, секунд Сейболта при 100 °С	Плотность, °API	Коксовый остаток Конрадсона, %масс.	Показатель пенетрации асфальтита, 0,1 мм при 25 °С
20	76,8	194	23,2	1,4	38
35	80,3	198	23,0	1,5	8
50	83,3	203	22,3	1,5	1

*Источник:* R. J. Thegze, R. J. Wall, K. E. Train, and R. B. Olney, *Oil Gas J.*, 59, 90–94 (May 8, 1961).

## ПЕРЕРАБОТКА ДЕАСФАЛЬТИЗАТА

Применение процесса *UOP/FWUSA SDA* в основном предусматривает получение дополнительного сырья для каталитических процессов, таких как *FCC* или гидрокрекинг. Поэтому количество деасфальтизата, получаемого на установке экстракции, может существенно влиять на количество и качество сырья этих процессов. На рис. 10.4.10 и 10.4.11 показано содержание коксового остатка Конрадсона и металлов в смесях вакуумных газойлей и деасфальтизата при различной степени экстракции из вакуумных остатков аравийской легкой и аравийской тяжелой нефти соответственно.

Из рис. 10.4.10 видно, что переработка вакуумных остатков аравийской легкой нефти при степени экстракции до 78% дает смеси вакуумных газойлей и деасфальтизата с содержанием примесей, не выходящим за пределы типичных требований к качеству сырья для *FCC* и гидрокрекинга. Из этого следует, что установка экстракции увеличивает объем сырья этих установок примерно на 35%. Второй рисунок дает аналогичную цифру прироста объема такого сырья в случае переработки вакуумных остатков аравийской тяжелой нефти. Следует заметить, что из-за большего содержания примесей в аравийской тяжелой нефти предельно допустимое для сырья качество смеси вакуумных газойлей и деасфальтизата достигается при меньшей степени экстракции последнего. Таким образом, гидропереработка деасфальтизата, извлекаемого из сырья с высоким содержанием примесей, может оказаться экономически целесообразной стратегией переработки остатков.

## СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ АСФАЛЬТИТА

С увеличением выхода деасфальтизата выход асфальтита снижается, а его свойства изменяются следующим образом [22]: плотность растет, температура размягчения повышается, а показатель пенетрации уменьшается. Содержание серы и азота повышается.

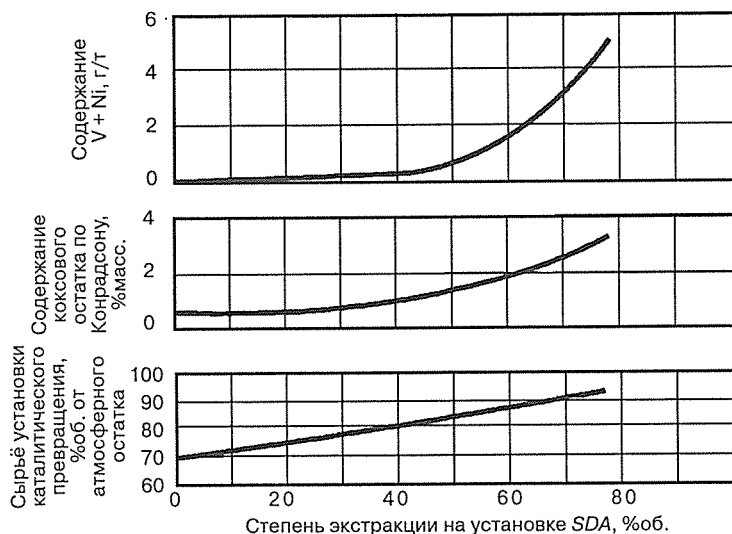
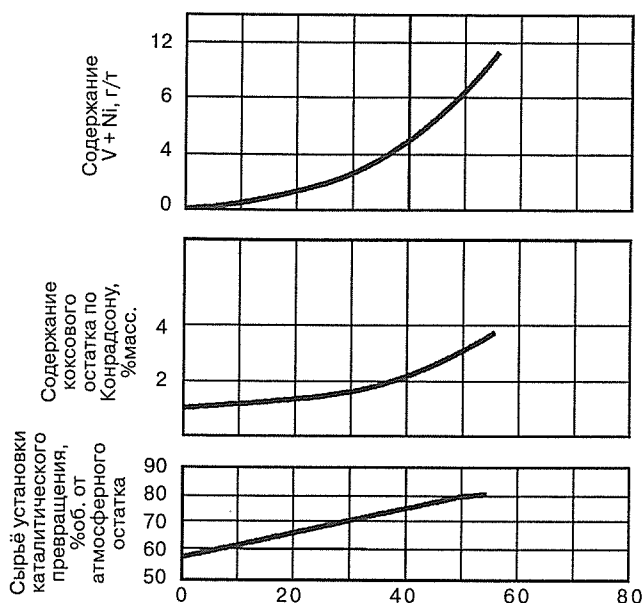


Рис. 10.4.10. Качество смеси вакуумных остатков и деасфальтизата (используется аравийская легкая нефть)



**Рис. 10.4.11.** Качество смеси вакуумных остатков и деасфальтизата (используется аравийская тяжелая нефть)

В табл. 10.4.11 приведены данные опытной установки, иллюстрирующие тенденции изменения свойств асфальтита при снижении его выхода.

**Таблица 10.4.11.** Свойства асфальтита при деасфальтизации растворителями вакуумных остатков тяжелой аравийской нефти

	Сырьё	Выход асфальтита, %об.				
		84,9	52,6	44	34,7	26,2
Относительная плотность, 60 °F/60 °F (15 °C/15 °C)	1,0474	1,0679	1,1185	1,1290	1,1470	1,1690
Температура размягчения (КиШ), °C	62	79	128	139	164	
Пенетрация при 25 °C, 0,1 мм	24	9	0	0	0	0
Содержание серы, %масс.	5,5	5,9	6,6	7,3	7,9	8,2
Содержание азота, %масс.	0,46	0,53	0,65	0,73	0,79	0,97
Содержание компонентов, нерастворимых в гептане, %масс.	14,1	71,8	26,8	—	45,1	80,2

Источник: J. C. Dunmyer, "Flexibility for the Refining Industry," *Heat Eng.*, 53–59 (October–December 1977).

На установке *SDA* извлекаются преимущественно легкие и парафинистые компоненты [3, 23], поэтому получаемый асфальтит более ароматичен, чем исходное сырьё. Асфальтиты с высокой температурой размягчения (превышающей 105–120 °C) не содержат парафина, даже будучи осажденными из высокопарафинистых остатков [24].

Асфальтит, за исключением продукта установок *SDA*, специально предназначенных для производства кровельных и дорожных битумов, обычно рассматривается как малоценный побочный продукт. Так как рынок его сбыта весьма ограничен, приходится искать другие способы его использования.

Ниже описываются основные пути применения асфальтита.

### **Применение в качестве топлива**

В ряде случаев асфальтит можно разбавлять дистиллятами и получать котельное топливо № 6. Отличными разбавителями являются каталитические газойли. Если топливо должно быть малосернистым, а исходное сырьё установки деасфальтизации содержит много серы, получать топливо № 6 путем прямого разбавления асфальтита невозможно.

Асфальтит со сравнительно низкой температурой размягчения можно непосредственно использовать в качестве нефтезаводского топлива, избегая расходования более ценных разбавителей. Непосредственное сжигание асфальтита практиковалось на ряде предприятий. Однако в настоящее время многие НПЗ перерабатывают высокосернистые нефти, вследствие чего получаемый асфальтит нельзя непосредственно использовать в качестве нефтезаводского топлива, не применяя системы улавливания оксидов серы, снижающие их содержание до приемлемых уровней.

Твердый асфальтит (хлопьевидный или прессованный) можно использовать на электростанциях общего пользования в качестве топлива для обычных котлов с очисткой дымовых газов или современных котлов со сжиганием в кипящем слое [25]. В таких котлах металлы и оксиды серы дымовых газов улавливаются непосредственно псевдоожиженным слоем известняка.

### **Коммерческие асфальты**

Коммерческие пропиточные асфальты можно получать простым смешиванием асфальтита установки *SDA* с подходящими для этого ароматическими гудронами. Во многих случаях это исключает необходимость предварительного окисления асфальта и дает очевидные экономические и экологические преимущества. Смешиванием асфальтитов *SDA* (не содержащих парафин) с беспарафинистым гудроном можно получать асфальты с удовлетворительной растяжимостью даже из высокопарафинистых нефтей [3]. При этом исключается необходимость приобретения специального сырья для производства асфальта.

### **Частичное окисление**

Асфальтит может использоваться как сырьё для производства синтетического газа на установках частичного окисления. Из синтез-газа можно получать водород для установок гидропереработки, избегая необходимости парового риформинга ценных дистиллятов или природного газа для производства водорода.

## **ИНТЕГРАЦИЯ ПРОЦЕССА *SDA* В СОВРЕМЕННОЕ НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕЕ ПРЕДПРИЯТИЕ**

Выбор оптимального маршрута переработки остатков зависит от множества факторов, в том числе:

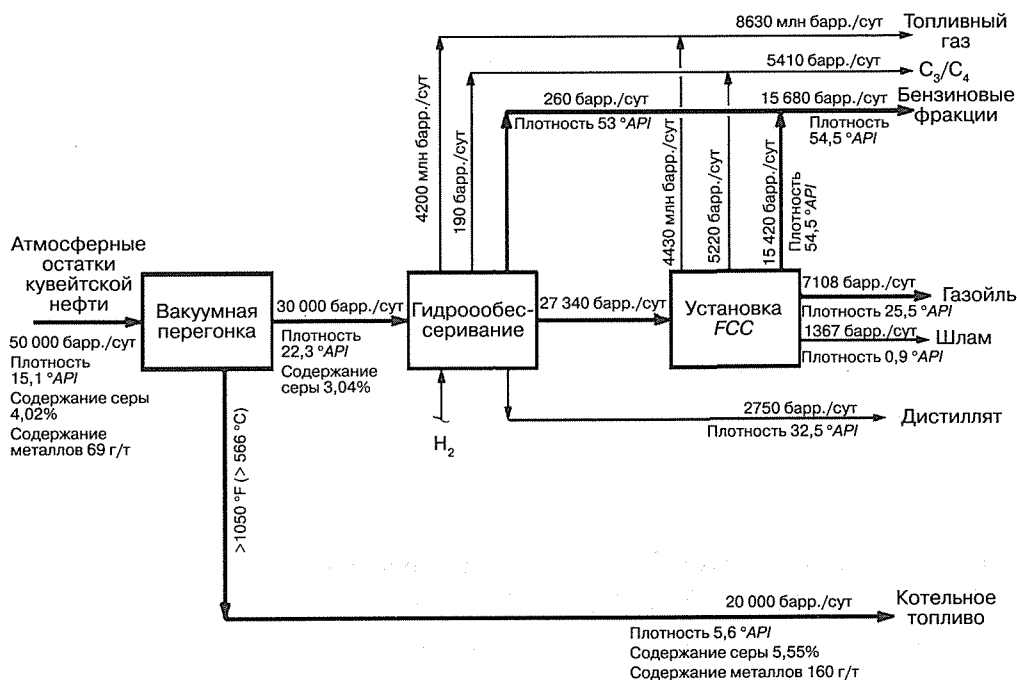
- характеристик доступного сырья;
- гибкости, требуемой для переработки различного сырья;
- цены сырья;

- доступных рынков сбыта;
- ценности продуктов;
- существующей схемы НПЗ и возможности интеграции в нее технологических установок;
- эксплуатационных и капитальных затрат на установку;
- коэффициента загрузки установки.

Как правило, при оптимизации применяются методы линейного программирования. Оптимизация выполняется на начальной стадии изучения расширения предприятия в целях определения наиболее эффективного пути переработки.

В описываемом ниже примере для иллюстрации интеграции установок *SDA* в схему переработки остатков выбрано предприятие, перерабатывающее 50 000 барр./сут атмосферных остатков кувейтской нефти. Рассматриваются следующие схемы переработки.

**Базовое предприятие.** Базовая схема переработки включает вакуумную разгонку атмосферного остатка с гидроочисткой (гидрообессеривание) вакуумного газойля с последующим каталитическим крекингом. Эта схема не предусматривает какой-либо переработки вакуумных остатков. На технологической схеме, приведенной на рис. 10.4.12, показан ожидаемый выход продуктов при переработке 50 000 барр. атмосферных остатков кувейтской нефти в сутки. Помимо прочего, производится 20 000 барр./сут тяжелых, высокосернистых вакуумных остатков. Основные продукты описаны в табл. 10.4.12.



**Рис. 10.4.12.** Интеграция процесса *SDA* в современный НПЗ: базовое предприятие (без установки *SDA*)

**Случай максимального производства бензиновых фракций.** Маршрут переработки аналогичен базовому, но в схему включена установка *SDA*, производящая из вакуумных остатков дополнительное сырьё для *FCC* (рис. 10.4.13). Главное изменение заключается в том, что вместо 20 000 барр. вакуумных остатков производится 5400 барр. асфальтита. Данные табл. 10.4.12, в которой перечислены основные продукты, показывают, что производство бензиновых фракций по сравнению с базовым случаем возросло на 49%. Для иллюстрации превращения вакуумных газойлей и деасфальтизата выбран процесс *FCC*, хотя экономически целесообразным вариантом может быть и гидрокрекинг.

Таблица 10.4.12. Интеграция процесса *SDA* в НПЗ

	Базовое предприятие	С установкой <i>SDA</i>		
		Максимальное производство бензиновых фракций	Максимальное производство дистиллятов	Максимальное производство малосернистого котельного топлива
Продукты, барр./сут:				
СНГ C <sub>3</sub> —C <sub>4</sub>	5410	8054	1383	289
бензиновые фракции	15 680	23 315	8563	388
дистилляты	9858	14 659	40 407	4090
котельное топливо	20 000*	—	—	46 051
Асфальтит	—	5400*	5400*	—
Качество котельного топлива:				
плотность, °API	5,6	—	—	19,4
содержание серы, %масс.	5,55	—	—	1,55

\* Вне спецификаций котельного топлива № 6.

**Случай максимального производства дистиллятов.** В этой схеме деасфальтизат вместе с вакуумным газойлем перерабатывается на установке гидрокрекинга. Схема для этого варианта переработки показана на рис. 10.4.14, а основные продукты перечислены в табл. 10.4.12. Таблица показывает, что по сравнению с базовым случаем выход бензиновых фракций снизился на 50%, а выход дистиллятов (авиационное и дизельное топливо) повысился на 400%.

**Случай максимального производства малосернистого котельного топлива.** Максимальное производство котельного топлива не отражает общую тенденцию в нефтепереработке, но при определенных рыночных условиях может оказаться экономически целесообразным. Этот вариант переработки представлен на рис. 10.4.15. В этом случае деасфальтизат вместе с вакуумным газойлем подвергается гидроочистке (гидродесульфуризация) и смешивается с асфальтитом, что дает котельное топливо с содержанием серы 1,55%. Продукт соответствует атмосферным остаткам с глубиной обессеривания 60%. Во многих случаях такой способ может оказаться экономически выгоднее прямого обессеривания атмосферных остатков. Гидроочистка смеси деасфальтизата и вакуумного газойля — более простой и менее затратный процесс, чем непосредственная гидроочистка атмосферных остатков.

**Производство смазочных масел.** Процесс *SDA* уже давно применяется в производстве смазочных масел. В этом случае процесс *SDA* производит фракцию деасфальтизата; для

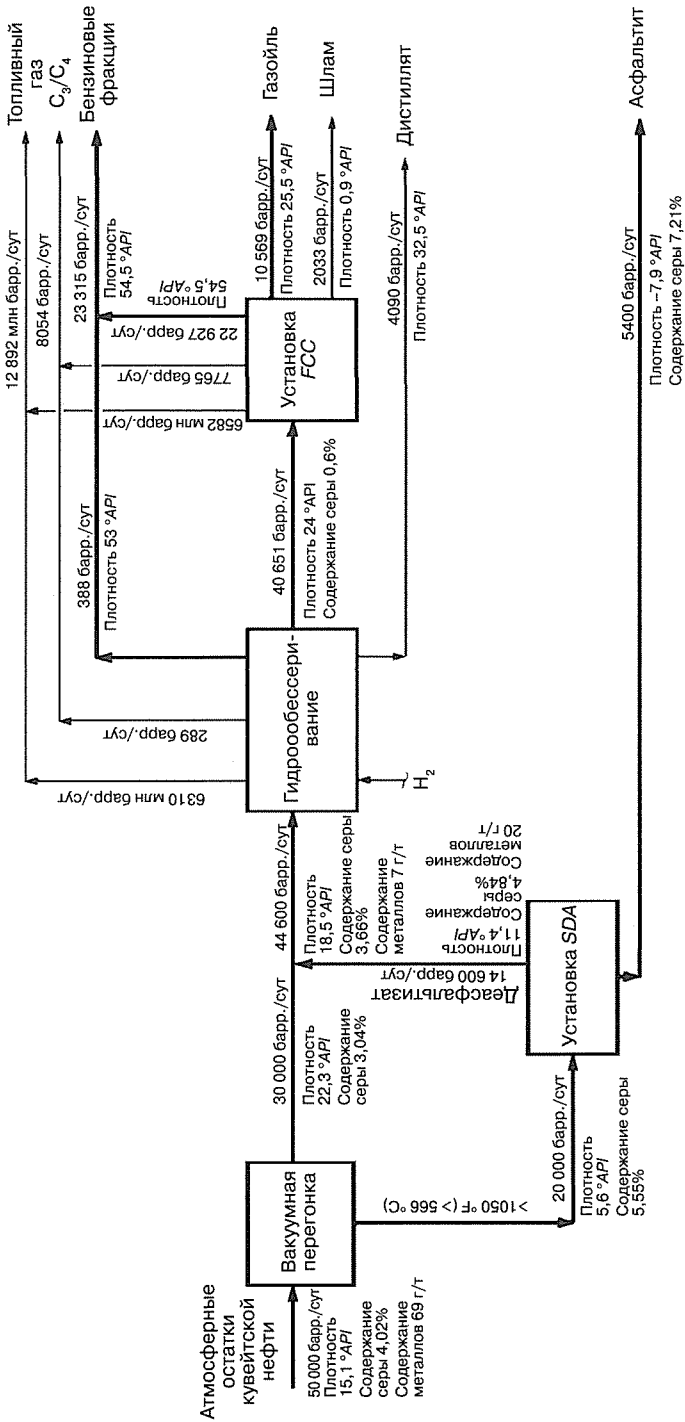
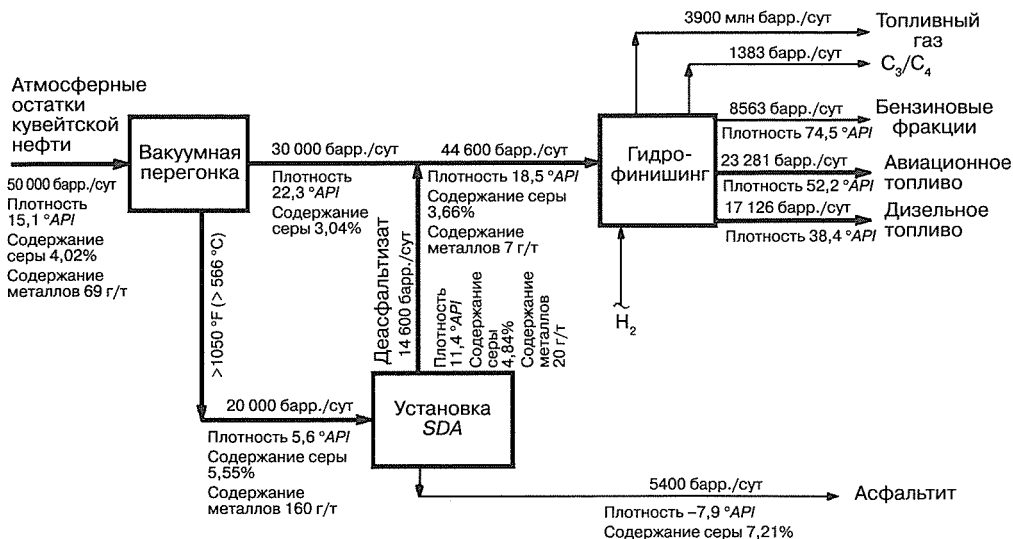
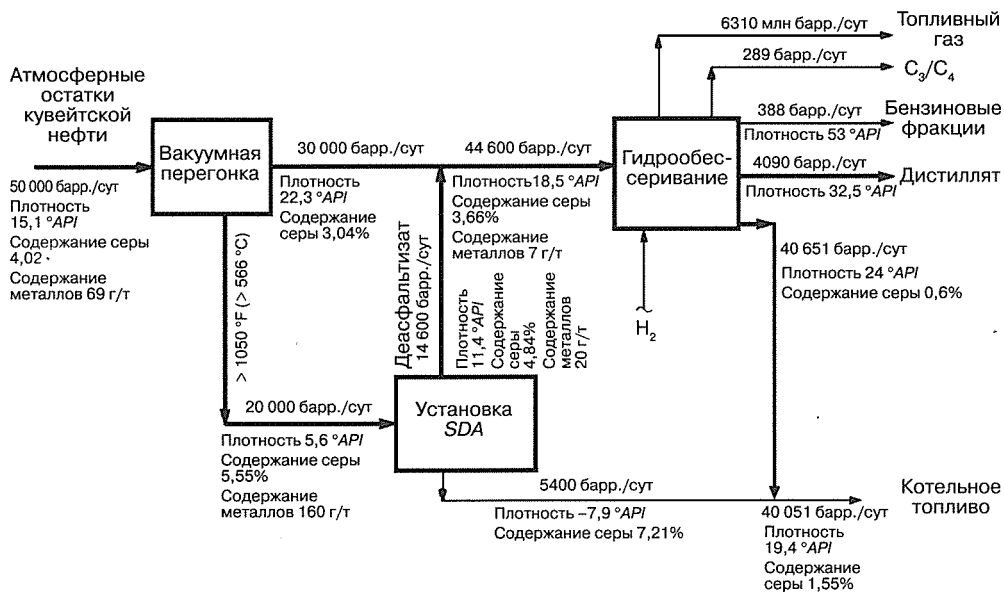


Рис. 10.4.13. Интеграция процесса SDA в современный НПЗ: случай максимального производства бензиновых фракций





**Рис. 10.4.14.** Интеграция процесса SDA в современный НПЗ: случай максимального производства дистиллятов



**Рис. 10.4.15.** Интеграция процесса SDA в современный НПЗ: случай максимального производства малосернистого котельного топлива

получения высококачественных базовых смазочных масел ее сначала очищают селективным растворителем, а затем депарафинируют. В старых схемах переработки обычно осуществлялась экстракция фурфуролом или *n*-метилпирролидоном и депарафинизация растворителем. Более новые схемы предусматривают гидроочистку и депарафинизацию растворителем либо каталитическую депарафинизацию, если не требуется попутно получать парафин (рис. 10.4.16).



Рис. 10.4.16. Интеграция процесса SDA в современный НПЗ: случай производства смазочных масел

## ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ПРОЦЕССА

Расчетные капитальные затраты в пределах границы установки на сооружение по стандартам *UOP/FWUSA* во II кв. 2002 г. в условиях североамериканского побережья Мексиканского залива установки *SDA* с пропускной способностью 20 000 барр./сут, производящей два основных продукта, составляют около 24 млн долл.

Расход энергоносителей в процессе *UOP/FWUSA SDA* может варьироваться в широких пределах в зависимости:

- от соотношения растворитель/сырьё;
- типа растворителя;
- температур сырья и продукта;
- выхода деасфальтизата;
- степени утилизации тепла сверхкритическими теплообменниками.

Можно принять, что в типичном случае, исходя из сверхкритического извлечения растворителя и соотношения растворитель/сырьё 5:1, расход энергоносителей на баррель сырья составляет:

Топливо	56 млн БТЕ (14 млн ккал)
Электроэнергия	1,8 кВт·ч
Пар промежуточного давления	11 фунтов (5 кг)

*UOP* и *FWUSA* совместно лицензировали и спроектировали свыше 50 установок *SDA*; они обладают опытом любого применения процесса деасфальтизации растворителями.

## ЛИТЕРАТУРА

1. J. A. Bonilla, "Delayed Coking and Solvent Deasphalting: Options for Residue Upgrading," AIChE National Meeting, Anaheim, Calif., June 1982.
2. W. J. Rossi, B. S. Deighton, and A. J. MacDonald, *Hydrocarb. Process.*, **56**(5), 105–110 (1977).
3. J. G. Ditman and J. P. Van Hook, "Upgrading of Residual Oils by Solvent Deasphalting and Delayed Coking," ACS Meeting, Atlanta, April 1981.
4. P. T. Atteridge, *Oil Gas J.*, **61**, 72–77 (Dec. 9, 1963).
5. J. G. Ditman and R. L. Godino, *Hydrocarb. Process.*, **44**(9), 175–178 (1965).
6. J. C. Dunmyer, R. L. Godino, and A. A. Kutler, "Propane Extraction: A Way to Handle Residue," *Heat Eng.* (November–December 1966).
7. R. L. Godino, "Propane Extraction," *Heat Eng.* (March–April 1963).
8. J. G. Ditman and F. T. Mertens, *Pet. Process.* (November 1952).
9. A. Rhoe, "Meeting the Refiner's Upgrading Needs," NPRA Annual Meeting, San Francisco, March 1983.
10. S. Marple, Jr., K. E. Train, and F. D. Foster, *Chem. Eng. Prog.*, **57**(12), 44–48 (1961).
11. C. G. Hartnett, "Some Aspects of Heavy Oil Processing," API 37th Midyear Meeting, New York, May 1982.
12. R. J. Thegze, R. J. Wall, K. E. Train, and R. B. Olney, *Oil Gas J.*, **59**, 90–94 (May 8, 1961).
13. G. H. Reman and J. G. van de Vusse, *Pet. Refiner*, **34**(9), 129–134 (1955).
14. G. H. Reman, *Pet. Refiner*, **36**(9), 269–270 (1957).
15. J. W. Gleitsmann and J. S. Lambert, "Conserve Energy: Modernize Your Solvent Deasphalting Unit," Industrial Energy Conservation Technology Conference, Houston, April 1983.
16. J. G. Ditman, *Hydrocarb. Process.*, **52**(5), 110–113 (1973).
17. S. R. Sinkar, *Oil Gas J.*, **72**, 56–64 (Sept. 30, 1974).
18. J. G. Ditman, "Solvent Deasphalting—A Versatile Tool for the Preparation of Lube Hydrotreating Feed Stocks," API 38th Midyear Meeting, Philadelphia, May 17, 1973.
19. D. A. Vilorio, J. H. Krasuk, O. Rodriguez, H. Buenafama, and J. Lubkowitz, *Hydrocarb. Process.*, **56**(3), 109–113 (1977).
20. J. C. Dunmyer, "Flexibility for the Refining Industry," *Heat Eng.*, 53–59 (October–December 1977).
21. E. E. Smith and C. E. Fleming, *Pet. Refiner*, **36**, 141–144 (1957).
22. H. N. Dunning and J. W. Moore, *Pet. Refiner*, **36**, 247–250 (1957).
23. J. G. Ditman and J. C. Dunmyer, *Pet. Refiner*, **39**, 187–192 (1960).
24. J. G. Ditman, "Solvent Deasphalting for the Production of Catalytic Cracking—Hydrocracking Feed & Asphalt," NPRA Annual Meeting, San Francisco, March 1971.
25. R. L. Nagy, R. G. Broeker, and R. L. Gamble, "Firing Delayed Coke in a Fluidized Bed Steam Generator," NPRA Annual Meeting, San Francisco, March 1983.

## Глава 10.5

# ПРОЦЕСС *ISOSIV* КОМПАНИИ *UOP*

Нельсон А. Кушер  
*UOP LLC*  
*Des Plaines, Illinois*

### ВВЕДЕНИЕ

Легкие прямогонные бензиновые фракции, производимые на НПЗ, состоят главным образом из компонентов  $C_5$ – $C_7$  и небольших количеств  $C_8$ . Они высокопарафинисты и содержат среднее количество нафтенов, мало ароматических углеводородов и не содержат олефинов. Среднее исследовательское октановое число обычно равно 60–70.

Именно вследствие высокого содержания парафинов легкие бензиновые фракции являются желательным сырьем для крекинга (пиролиза) до нефтехимических продуктов. Ароматические кольца слишком стабильны для крекинга, а нафтены дают больше жидких продуктов. Нормальные парафины дают больше этилена и меньше пиролизного бензина, чем разветвленные.

На рис. 10.5.1 приведено сравнение выхода продуктов пиролиза *n*-парафинов и смешанных газовых бензинов. Для обоих типов сырья приведены данные по выходу при однократном пиролизе и одинаковой жесткости условий в пиролизной печи. Нормальные парафины получены из газовых бензинов  $C_5$ – $C_9$ . Газовые бензины содержат 54,4% *n*-парафинов и 45,6% разветвленных и циклических углеводородов. Выход этилена из *n*-парафинов примерно на 10% выше. Выход пропилена, бутена и легких газов снижается незначительно. Снижение выхода бензина довольно значительно.

При снижении КК бензиновых фракций их парафинистость повышается; в результате выход этилена возрастает, а выход пиролизного бензина и котельного топлива снижается. Поэтому легкие прямогонные бензиновые фракции, в особенности их часть, кипящая до 75 °C ( $C_5$ –160 °F) и содержащая около 95% парафинов, являются наилучшей заменой

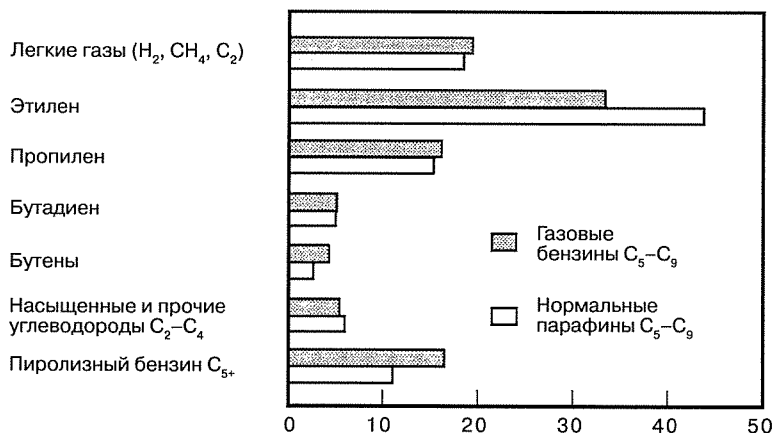


Рис. 10.5.1. Данные по выходу продуктов пиролизной установки

СНГ как сырья этиленовой установки. Изомеры и циклические углеводороды легких прямогонных бензиновых фракций имеют более высокое октановое число, чем *n*-парафины (табл. 10.5.1), и представляют собой отличные компоненты смешения бензинов.

**Таблица 10.5.1.** Свойства распространенных компонентов бензинов

Компонент	Молекулярная масса	Температура кипения, °F (°C)	Плотность, фунт/галлон (кг/м³)	Чистое ОЧи
Изобутан	58,1	10,9 (−11,7)	4,69 (562)	100+
<i>n</i> -Бутан	58,1	31,1 (−0,5)	4,86 (582)	93,6
Неопентан	72,1	49,0 (9,4)	4,97 (596)	116
Изопентан	72,1	82,2 (27,9)	5,20 (623)	92,3
<i>n</i> -Пентан	72,1	96,9 (36,1)	5,25 (629)	61,7
Циклопентан	70,0	120,7 (49,3)	6,25 (749)	100
2,2-Диметилбутан	86,2	121,5 (49,7)	5,54 (664)	91,8
2,3-Диметилбутан	86,2	136,4 (58,0)	5,54 (664)	101,7
Метилпентан-2	86,2	140,5 (60,3)	5,57 (667)	73,4
Метилпентан-3	86,2	145,9 (66,3)	5,44 (652)	74,5
<i>n</i> -Гексан	86,2	155,7 (68,7)	5,48 (657)	24,8
Метилциклопентан	84,2	161,3 (71,8)	6,28 (753)	91,3
2,2-Диметилпентан	100,2	174,6 (79,2)	5,64 (676)	92,8
Бензол	78,1	176,2 (80,1)	7,36 (882)	100+
2,4-Диметилпентан	100,2	176,9 (80,5)	5,64 (676)	83,1
Циклогексан	84,2	177,3 (80,7)	6,53 (782)	83
2,2,3-Триметилбутан	100,2	177,6 (80,9)	5,78 (693)	112
3,3-Диметилпентан	100,2	186,9 (86,1)	5,81 (696)	98
2,3-Диметилпентан	100,2	193,6 (89,8)	5,83 (699)	88,5
2,4-Диметилпентан	100,2	194,1 (90,1)	5,68 (681)	55
Метилгексан-3	100,2	197,5 (91,9)	5,76 (690)	65
Толуол	92,1	231,1 (110,6)	7,26 (870)	100+
Этилбензол	106,2	277,1 (136,2)	7,26 (870)	100+
Кумол	120,2	306,3 (152,4)	7,21 (864)	100+
1-Метил-2-этилбензол	120,2	329,2 (165,1)	7,35 (881)	100+
<i>n</i> -Декан	142,3	345,2 (174,0)	6,11 (732)	53

Процесс *IsoSiv* компании *UOP* с помощью молекулярных сит физически удаляет *n*-парафины из легких прямогонных бензиновых фракций. В прошлом установки *IsoSiv*, работающие в интервале бензиновых фракций, применялись главным образом для производства специальных химерагентов. Нормальные парафины 95–98%-ной чистоты для получения специальных растворителей разделяли на фракции, компоненты каждой из которых имели одно и то же углеродное число. Фракцию, не содержащую *n*-парафинов, обычно использовали для повышения октанового числа бензина. Более поздние установки *IsoSiv* сооружались для производства высокооктановых компонентов бензинов; побочные *n*-парафины сбывались как сырьё для нефтехимии или направлялись в реакторы изомеризации.

## ОБЩЕЕ ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА

Легкие прямогонные бензиновые фракции обычно содержат 40–50% *n*-парафинов. Процесс *IsoSiv* (рис. 10.5.2) отделяет *n*-парафины от смеси углеводородов посредством избирательной адсорбции на молекулярных ситах. Последние представляют собой кристаллический цеолит с однородными порами, имеющими размеры того же порядка, что и отдельные молекулы углеводородов. Размеры пор молекулярных сит, применяемых для отделения *n*-парафинов, таковы, что их молекулы могут проходить через устье пор во внутреннюю полость, где они задерживаются. Молекулы изопарафинов, нафтенов и ароматических соединений имеют большие размеры и поэтому не могут проходить в полость кристалла через поры.

Центральной частью процесса *IsoSiv* является секция адсорбции, состоящая из аппаратов, заполненных молекулярно-ситовым адсорбентом. В один конец аппарата подается сырьё — бензиновые фракции. Нормальные парафины адсорбируются на молекулярном сите, а денормализат выходит из другого конца. На последующей стадии процесса *n*-парафины извлекают из адсорбера в виде отдельного продукта путем продувки десорбентом. Всё технологическое оборудование установки *IsoSiv* — это обычное оборудование нефтепереработки, в том числе насосы, печи, теплообменники и компрессоры, предназначенные для подачи сырья и десорбента в секцию адсорбции.

При типичном режиме работы (табл. 10.5.2) производится изомерный продукт, на 98–99% очищенный от *n*-парафинов, и *n*-парафины с чистотой 95–98%. В зависимости от состава сырья высокооктановые изомеры могут иметь октановое число на 15 единиц больше, чем сырьё. Адсорбент полностью регенерируем и служит в течение 10–15 лет.

Таблица 10.5.2. Типичный режим работы установки *IsoSiv*

Показатель	Значение
Чистота изомерного продукта	98–99%
ОЧи изомера	Примерно на 15 единиц больше, чем у сырья
Чистота <i>n</i> -парафина	95–98%
Ожидаемый срок службы адсорбента	10–15 лет

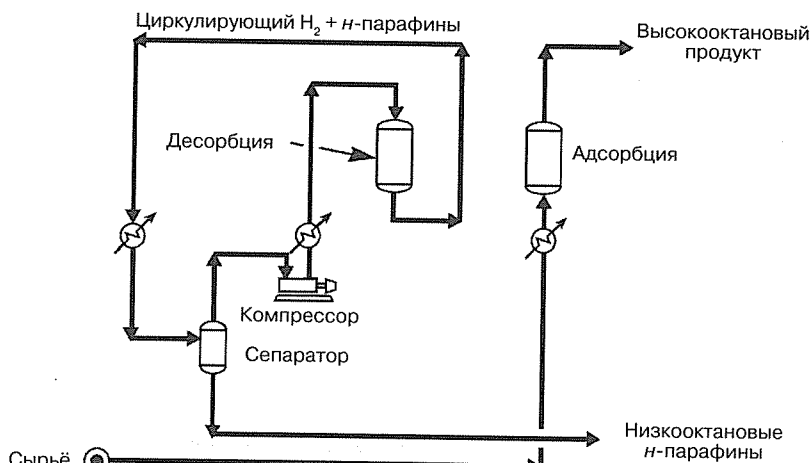


Рис. 10.5.2. Процесс *IsoSiv*

## ПЕРСПЕКТИВЫ ПРОЦЕССА

Процесс *IsoSiv* получил раннее признание и до сих пор продолжает удерживать ведущие позиции. Технология отделения *n*-парафинов путем адсорбции берет начало в конце 1950-х гг., когда она стала применяться для улучшения октанового числа бензинов. Первая промышленная установка *IsoSiv* была сооружена компанией *South Hampton Company of Silsbee*, штат Техас. Сегодня в США, Австралии, Европе, Азии и Южной Америке эксплуатируются свыше 45 установок *IsoSiv*, работающих автономно или в составе технологии *TIP* компании *UOP*. Пропускная способность этих установок составляет от 1000 до 35 000 барр./сут сырья.

## ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА

Процесс *IsoSiv*, работающий с бензиновыми фракциями, использует высокоизбирательную адсорбирующую способность молекулярных сит. Он протекает при постоянных повышенных температуре и давлении.

Процесс идет в паровой фазе. Непрерывность переработки реализуется циклической работой и переключением слоев клапанами с автоматическим управлением циклами. Поддерживаются равномерность потока сырья и постоянство чистоты продуктов. Рабочие условия поддерживаются в пределах температур и давлений, общих для нефтеперерабатывающего и нефтехимического производств. Базовый цикл *IsoSiv* состоит из этапов адсорбции и десорбции.

### Адсорбция

Сырьё прокачивается через теплообменник, где нагревается денормализатором, далее проходит через подогреватель и поступает в слой адсорбента. При движении сырья вверх *n*-парафины избирательно адсорбируются. Теплота, высвобождающаяся при адсорбции, создает температурный фронт, который движется через слой. Этот фронт совпадает с фронтом массопереноса и определяет момент, когда адсорбцию следует остановить, чтобы *n*-парафины не достигли выходного конца слоя. Поток неадсорбированных изомеров и циклических углеводородов, прошедший через слой, поступает в теплообменник, где отдает тепло сырью. Затем этот поток охлаждается и конденсируется. Высокооктановая жидкость отбирается как продукт, а несконденсировавшиеся пары используются повторно в качестве неадсорбируемого продувочного агента.

### Десорбция

После этапа адсорбции слой продувают в обратном направлении неадсорбируемым агентом. Противоточная продувка десорбирует *n*-парафины и вытесняет их пары из слоя, поддерживая среднее парциальное давление десорбата ниже значения равновесия с адсорбатом. В течение всего этапа десорбции осуществляются непрерывный отбор паров десорбата и одновременный переход адсорбированной фазы в продувочный газ в стремлении установить равновесие. Десорбция реализуется не до полного удаления *n*-парафинов. Степень их удаления из адсорбента исходит из баланса между объемом слоя, определяемым удаляемой долей адсорбата, и необходимым объемом продувочного агента. Десорбированный поток охлаждается и конденсируется. Жидкость (*n*-парафины) отбирается в виде продукта, а несконденсировавшиеся пары используются повторно как часть неадсорбируемого продувочного агента.

Повышенные температуры, необходимые для адсорбции в паровой фазе, могут вызывать постепенное нарастание кокса на слое адсорбента. Периодически осуществляются выжиг кокса и восстановление активности адсорбента. Выжиг обеспечивает защиту от необратимой потери активной емкости адсорбента в результате нарушений режима процесса. Выжиг отложений кокса и полное восстановление емкости адсорбента осуществляются на месте.

## КАЧЕСТВО ОСНОВНОГО И ПОБОЧНОГО ПРОДУКТОВ

Чистота *n*-парафинов составляет обычно 95–98%, а чистота изомерного продукта — 98–99%. В зависимости от состава сырья октановое число последнего может быть до 15 единиц больше, чем октановое число сырья.

## ОТХОДЫ И ВЫБРОСЫ

Процесс *IsoSiv* не создает отходы или выбросы. Однако изомеры и нормальные продукты обычно стабилизируют, в результате чего образуются СНГ (компоненты  $C_3 + C_4$ , обогащенные изобутаном) и отдувочный газ ( $H_2 + C_1 + C_2$ ).

## ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ПРОЦЕССА

На себестоимость разделения изо- и *n*-парафинов влияет множество факторов. В их число входят состав сырья, требуемая чистота продукта, пропускная способность и местоположение установки. Последний фактор определяет затраты на оплату труда, энергоносители, хранение и транспортировку. С учетом этого в табл. 10.5.3 представлены капитальные затраты и расход энергоносителей.

Из всего сказанного следует, что процесс *IsoSiv* — промышленно испытанная технология крупномасштабного экономичного производства высококачественных изо- и *n*-парафинов.

Таблица 10.5.3. Экономические показатели процесса *IsoSiv*\*

Показатель	Стоимость
Капитальные затраты, долл. на баррель <i>n</i> -парафинов сырья:	
стоимость сооружения	2100–2800
стоимость адсорбента	205
Расход энергоносителей на баррель сырья:	
топливо, потребляемое при 90%-ном КПД, млн БТЕ/ч (млн ккал/ч) на баррель общего сырья	0,0022 (0,0006)
охлаждающая вода при 31 °F (17 °C), галлон/мин (м³/сут) на баррель <i>n</i> -парафинов сырья	0,15 (0,82)
электроэнергия, кВт·ч на баррель <i>n</i> -парафинов сырья	0,40
добавочный водород при чистоте 70% (на потери в растворе), фут³/ч (м³/сут) на баррель общего сырья в н. у.	1,1 (0,75)

\* Основа для расчета: в пределах границ установки, на побережье Мексиканского залива, 2001 г., без учета оборудования стабилизации продукта. Скорости подачи *n*-парафинов от 3000 до 8000 барр./сут.



## Глава 10.6

# ПРОЦЕСС *ISOSIV* ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА НОРМАЛЬНЫХ ПАРАФИНОВ ИЗ КЕРОСИНОВ

Стивен У. Сон  
*UOP LLC*  
*Des Plaines, Illinois*

Основное применение *n*-парафинов в интервале кипения керосинов (от  $C_{10}$  до  $C_{18}$ ) — производство моющих и хлорированных огнезащитных средств, пластификаторов, а также спиртов, жирных кислот и синтетических белков. Отделить эти *n*-парафины от углеводородов других классов — изопарафинов, нафтенов и ароматических — было практически невозможно, пока не появились синтетические цеолиты, называемые *молекулярными ситами*. Эти однородные адсорбенты с порами молекулярных размеров, разработанные *Union Carbide* в начале 1950-х гг., дали возможность добавить адсорбцию к уже известным способам разделения классов углеводородов дистилляцией и жидкостной экстракцией. К настоящему времени в эксплуатации находится восемь установок *IsoSiv*, перерабатывающих керосин (табл. 10.6.1). Процесс *IsoSiv* лицензируется компанией *UOP*, после того как в 1988 г. она стала совместным предприятием *Union Carbide* и *Allied Signal*. В результате слияния *Union Carbide* с *Dow* и *Allied Signal* с *Honeywell* в настоящее время *UOP* является совместным предприятием *Dow* и *Honeywell*.

Таблица 10.6.1. Промышленные установки *IsoSiv* для производства *n*-парафинов из керосинов

Номер	Тип сырья	Год пуска	Местоположение	Производительность, барр./сут <i>n</i> -парафинов
1	Керосин	1964	США	2300
2	Керосин	1971	Западная Германия	650
3	Керосин и газойль	1972	Италия	2600
4	Керосин	1973	Италия	2600
5	Керосин и газойль	1974	Италия	5800
6	Керосин и газойль	1976	Италия	5800
7	Керосин	1983	Бразилия	2600
8	Керосин	1992	КНР	950

## ОБЩЕЕ ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА

Процесс *IsoSiv* отделяет *n*-парафины от смеси углеводородов — керосина или газойля или их смеси — посредством избирательного поглощения адсорбентом, приготовленным из молекулярных сит. Адсорбент представляет собой кристаллический цеолит с однородными порами, имеющими размеры того же порядка, что и отдельные молекулы углеводородов. Благодаря малым размерам этих пор молекулярных сит молекулы *n*-парафинов могут проходить через их устье во внутреннюю полость, где и задерживаются. Молекулы изопарафинов, нафтенов и ароматических соединений имеют большие размеры и потому не могут проходить в полость кристалла через поры.

Центральной частью процесса *IsoSiv* является секция адсорбции, состоящая из аппаратов, заполненных молекулярно-ситовым адсорбентом. В один конец сосуда подается сырьё — керосин или газойль. Нормальные парафины остаются в адсорбере, адсорбируясь на молекулярном сите, а оставшаяся часть сырья выходит из другого конца в виде денормализованного керосина или газойля. Нормальные парафины извлекают из адсорбера в виде отдельного продукта путем продувки десорбентом. Всё технологическое оборудование установки *IsoSiv* — это обычное оборудование нефтепереработки, в том числе насосы, печи, теплообменники и компрессоры, предназначенные для подачи сырья и десорбента в секцию адсорбции и удаления из нее продуктов. Процесс *IsoSiv* извлекает из сырья 95 %масс. *n*-парафинов с чистотой 98,5%.

## ПЕРСПЕКТИВЫ ПРОЦЕССА

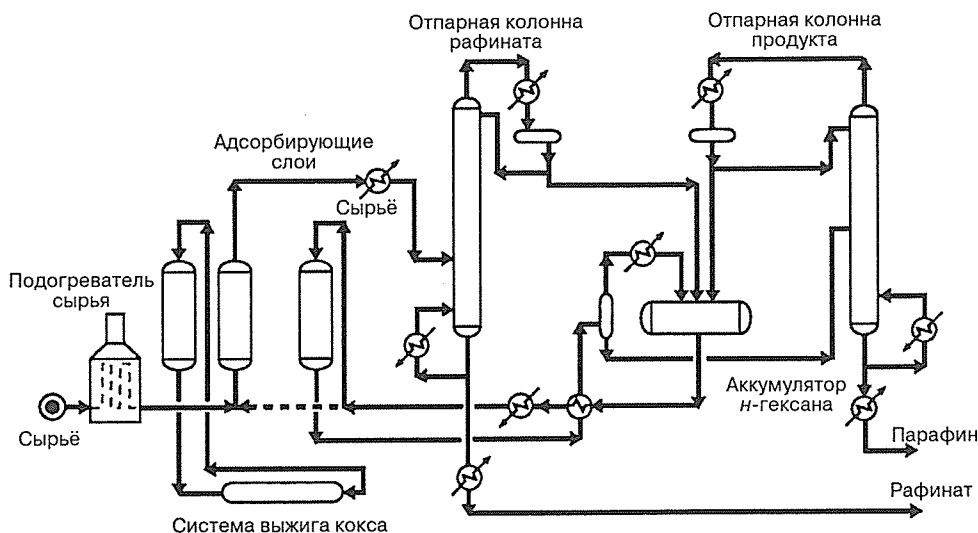
В начале 1960-х гг. появление процесса адсорбции на молекулярных ситах привело к развитию новой технологии адсорбции. Процессы, способные отделять длинноцепочные *n*-парафины от сырья — керосина, появились как раз в то время, когда в индустрии моющих средств наметился переход к линейным алкилбензолсульфонатам как основе для мягких моющих средств. Последовавший спрос на длинноцепочные *n*-парафины привел к строительному буму: было сооружено не менее 12 установок для переработки керосинового сырья, в которых использовались процессы, разработанные *Union Carbide*, *UOP*, *Esso*, *BP*, *Shell* и *Texaco*. Одной из первых была установка *IsoSiv* компании *South Hampton*, ранее предназначавшаяся для переработки бензиновых фракций; в 1961 г. она была реконструирована для переработки керосинов. В 1964 г. *Union Carbide Corporation* смонтировала на своем нефтехимическом комплексе в Тексас-Сити, штат Техас, установку *IsoSiv*, производящую из керосина 100 000 т (220 млн фунтов) *n*-парафинов в год. В течение почти 10 лет она оставалась крупнейшей в мире установкой по производству *n*-парафинов.

В начале 1970-х гг. потребовалось дальнейшее расширение технологии адсорбции. Нормальные парафины, использовавшиеся в качестве субстрата при производстве белков, стали получать и из газойлей. Для расширения сферы применения технологии адсорбции в нее были внесены соответствующие изменения. В 1972 г. компания *Liquichimica S.p.A.* (в настоящее время *Condea Augusta S.p.A.*), дочерняя компания *Liquigas Group of Italy*, смонтировала и ввела в эксплуатацию в Аугусте, Сицилия, модифицированную установку *IsoSiv*, производящую из керосина и газойля 110 000 т (242 млн фунтов) *n*-парафинов в год. Расширение производства в 1973 г. довело производительность установки в Аугусте до 250 000 т (551 млн фунтов) в год, после чего она с большим отрывом от конкурентов стала крупнейшей в мире установкой по производству *n*-парафинов. Вторая установка, вступившая в строй в декабре 1974 г., почти удвоила общую производительность. В 1976 г. начала работать третья установка, дававшая свыше 200 000 т/г. (440 млн фунт/г.) *n*-парафинов. Суммарная производительность превысила 650 000 т (4862 млн фунтов) *n*-парафинов в год. Эти установки перерабатывали керосин, газойли и их смеси.

Седьмая установка *IsoSiv* была пущена в эксплуатацию в 1983 г. в Бразилии, а восьмая — в 1992 г. в Китае.

## ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА

Процесс *IsoSiv* использует высокоизбирательную адсорбирующую способность молекулярных сит. Упрощенная схема процесса показана на рис. 10.6.1. Базовый цикл состоит

Рис. 10.6.1. Процесс *IsoSiv* для переработки керосина

из трех этапов: адсорбции, прямоточной продувки и десорбции. В данном разделе подробно описывается каждый этап.

### Этап адсорбции

Углеводородное сырьё при повышенной температуре и давлении, несколько превышающем атмосферное, движется вверх по адсорберу, где *n*-парафины избирательно адсорбируются в слой адсорбента. При переработке газойля в сырьё добавляют гексан, чтобы разбавить его и предотвратить капиллярную конденсацию в порах адсорбента. Теплота, высвобождающаяся при адсорбции, создает температурный фронт, который движется через слой. Этот фронт совпадает с фронтом массопереноса и определяет момент, когда адсорбцию следует остановить, чтобы *n*-парафины не достигли выходного конца слоя. На опытных установках температурный фронт используют для определения оптимальных проектных условий; на промышленных установках по его движению устанавливается таймер цикла таким образом, чтобы фронт не успел достичь выходного конца слоя. Неадсорбированные изомеры, циклические углеводороды и некоторая часть продувочного гексана, прошедшая через слой, смешиваются с потоком, вытесненным при прямоточной продувке. Смесь проходит через теплообменник, где отдает тепло сырью, и подается в колонну, в которой разделяется на гексан и нижний продукт — более тяжелые изомеры.

### Этап прямоточной продувки

После этапа адсорбции слой, несущий в себе поглощенный *n*-парафин, продувается в прямом направлении достаточным количеством испаренного гексана, который вытесняет из аппарата неадсорбированное сырьё и изомеры. Этот этап особенно важен при производстве белков, так как он гарантирует, что на этапе десорбции будет извлечен высокочистый продукт. Поток прямоточной продувки смешивается, как уже говорилось, с потоком этапа адсорбции.

### Этап десорбции с противоточной продувкой

После этапа прямоточной продувки слой продувают гексаном в обратном направлении. Противоточная продувка десорбирует *n*-парафины и вытесняет их из слоя, поддерживая среднее парциальное давление десорбата ниже значения равновесия с адсорбатом. В течение всего этапа десорбции осуществляется непрерывный отбор паров десорбата с одновременным переходом адсорбированной фазы в продувочный газ в направлении равновесия. В дополнение к эффекту вытеснения *n*-гексан сам адсорбируется слоем, что способствует вытеснению тяжелого парафинового адсорбата. Десорбция осуществляется не до полного удаления *n*-парафинов. Степень их удаления из адсорбента определяется балансом между объемом слоя, определяемым вытесняемой долей тяжелого *n*-адсорбата (*съем адсорбата*), и необходимым объемом продувочного агента. При уменьшении объема последнего съем адсорбата снижается, и для поддержания данной скорости подачи сырья и длительности цикла потребуются адсорбер большего размера. Уменьшение съема адсорбата увеличивает скорость деактивации адсорбента, а значит и частоту выжига кокса, так как при большей остаточной загруженности слоя увеличивается скорость образования кокса. И наоборот, увеличение объема продувочного агента повышает съем адсорбата, но это требует увеличения пропускной способности оборудования для извлечения и циркуляции гексана и повышения эксплуатационных затрат.

Поток этапа десорбции, содержащий тяжелые *n*-парафины и гексан, частично конденсируется путем теплообмена с холодным продувочным гексаном. Паровая фракция и конденсат направляются в колонну дегексанизации, где обычными методами фракционирования *n*-парафины отделяются от гексана. Конечный *n*-парафин, отбираемый в виде нижнего продукта колонны, охлаждается и выводится с установки. Этот способ разделения сравнительно удобен вследствие большой разницы в температурах кипения гексана и наиболее легкого из *n*-парафинов. Извлеченный в колонне гексан также конденсируется и без фракционирования возвращается в аккумулятор гексана. Для восполнения его потерь вследствие уноса продуктами требуется добавление небольших количеств свежего гексана.

Применение нескольких адсорберов позволяет сделать весь этот процесс непрерывным. Автоматические клапаны управляются системой контроля циклов. Подача сырья и отбор продуктов не прерываются. Устройства блокировки и сигнализация позволяют эксплуатировать установку при минимальном участии оператора.

### Регенерация адсорбента

Так как циклы работы адсорбента осуществляются при повышенных температурах, на нем постепенно образуются углеродистые отложения. Эти отложения снижают емкость адсорбента, что приводит к проскоку *n*-парафинов в изомерный продукт и снижению их выхода. Скорость нарастания отложений зависит от таких факторов, как температура, свойства сырья и содержание в нем примесей, длительность цикла и остаток парафина в слое после десорбции. Такая деактивизация адсорбента не является необратимой; первоначальную емкость слоя можно восстановить выжигом отложений в контролируемых условиях. При переработке керосина слой может работать 10–15 сут до регенерации. При переработке газойля это время сокращается до 6–10 сут.

Когда слой достигает состояния, требующего регенерации, его выводят из схемы переработки и вместо него включают другой адсорбер. Переключение осуществляется без прерывания последовательности циклов. Закоксованный слой выводят из работы после этапа десорбции и осуществляют дополнительную продувку, чтобы удалить из него как

можно больше остаточных *n*-парафинов. Затем слой полностью изолируют от циркулирующей системы и компрессором или газодувкой прокачивают азот, который затем пропускают через подогреватель и возвращают в адсорбер. Циркуляцией горячего азота решаются две задачи: слой очищается от гексана и подогревается выше точки воспламенения кокса, прежде чем в него будет подан кислород. Поток, выходящий из слоя, охлаждается для конденсации десорбированных углеводородов и воды.

После того как слой достигнет необходимой температуры, в циркулирующий поток с контролируемой скоростью подается воздух. Кислород воспламеняет кокс в верхней части слоя. Теплота, высвобождающаяся при горении кокса, уносится из зоны горения, образуя фронт предварительного подогрева, распространяющийся впереди фронта горения. Это еще больше поднимает температуру слоя. Температура контролируется регулированием количества подаваемого кислорода. Так как чрезмерно высокие температуры необратимо повреждают кристаллы адсорбента, контроль температуры в газовой фазе чрезвычайно важен. По мере прохождения фронта горения через слой его температура снижается до температуры газа на входе. Так как отложения кокса содержат водород, при горении, помимо оксидов углерода, образуется вода. Ее необходимо удалить из системы, так как повторяющееся воздействие воды при высокой температуре необратимо разрушает кристаллы молекулярного сита. Чтобы свести к минимуму возможное повреждение адсорбента, применяется влагопоглотитель, предотвращающий скапливание воды. Длительный срок службы адсорбента обеспечивается его механической прочностью и правильно спроектированным процессом регенерации.

После завершения регенерации слой охлаждают до рабочей температуры процесса и циркуляцией азота выдувают остатки кислорода. После этого слой готов к работе и может заменить другой, требующий регенерации.

## ОТХОДЫ И ВЫБРОСЫ

При нормальной работе установки *IsoSiv* отдуваемый газ содержит в среднем не более  $5000 \text{ см}^3/\text{м}^3$  общей серы. При переработке сырья с общим содержанием серы до 500 г/т максимальное пиковое содержание серы в отдуваемом газе не превышает 5 %об. Второй поток газа, образующийся при выжиге кокса на адсорбенте, содержит около  $1000 \text{ см}^3/\text{м}^3$  серы. Пиковая концентрация не превышает 5%. Этот поток содержит также около 2 %об. окиси углерода.

Способ удаления этих газов определяется множеством факторов. Один из предлагаемых методов — подача их в камеру сгорания подогревателя гексана, если при этом удастся удержать содержание серы в дымовом газе на приемлемом уровне.

## ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ПРОЦЕССА

На себестоимость извлечения *n*-парафинов влияет множество факторов, в том числе свойства сырья, требования к получаемым товарным *n*-парафинам, производительность установки и ее местоположение. Последний фактор включает такие пункты, как климатические условия, доступность рабочей силы, энергоносителей, хранилищ и средств транспортировки.

Наиболее важное значение имеют свойства сырья. Содержание *n*-парафинов в газойлях зависит от происхождения нефти и колеблется от 10 до 40%. Чем оно выше, тем лучше подходит сырьё для получения *n*-парафинов и тем меньше — для производства котельного и дизельного топлив ввиду высокой температуры застывания (кристаллизации). После извлечения *n*-парафинов температура кристаллизации существенно сни-

жается и изомеры становятся более пригодными для сбыта. Следует также учитывать содержание таких примесей, как сера.

Большое значение имеют и требования к *n*-парафинам, предъявляемые выбранным процессом ферментации. Тип углеводов в сырье, содержание *n*-парафинов и тип примесей прямо определяют, когда следует осуществлять фракционирование — до или после извлечения *n*-парафинов, а также то, требуется ли их заключительная обработка для удаления остатков серы и ароматических соединений и до какой степени. Процесс *IsoSiv* производит *n*-парафины с чистотой 98,5%.

Важен и объем производства, так как крупные установки более экономичны. Установки, производящие менее 100 000 т (220 млн фунтов) *n*-парафинов в год, считаются недостаточно крупными с экономической точки зрения. Если производительность превышает 500 000 т (1 102 млн фунтов) в год, экономический выигрыш незначителен. Большое значение имеет местоположение установки.

Ввиду этих факторов, а также неопределенности и изменчивости экономической ситуации, оценить капитальные и эксплуатационные затраты на извлечение *n*-парафинов можно только весьма приближенно. Расчетная стоимость сооружения установки *IsoSiv* с производительностью 100 000 т (220 млн фунтов) *n*-парафинов в год составляет около 30 млн долл.

Из всего сказанного можно сделать вывод, что *IsoSiv* — промышленно испытанная технология крупномасштабного экономичного производства высококачественных *n*-парафинов из керосинового сырья. Расход энергоносителей на тонну продукта можно оценить следующим образом:

Электроэнергия, кВт·ч	79,5
Теплоноситель (горячее масло), БТЕ/ч (кДж/ч)	195 (205)
Циркулирующая охлаждающая вода (27 °F (15 °C)), галлонов (м³)	293 (8,3)

## ЛИТЕРАТУРА

1. LaPlante, L. J., and M. F. Symoniak: "Here's One Way of Economically Producing Long-Chain Paraffins," NPRA Meeting, San Antonio, Tex., 1970.
2. Reber, R. A., and M. F. Symoniak: "IsoSiv: A Separation Process to Product *n*-Paraffins for Single Cell Protein," American Chemical Society meeting, Philadelphia, April 1975.

# Глава 10.7

## ПРОЦЕСС *MOLEX* КОМПАНИИ *UOP* ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА НОРМАЛЬНЫХ ПАРАФИНОВ

Стивен У. Сон  
*UOP LLC*  
*Des Plaines, Illinois*

### ОБЗОРНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Есть ряд причин для того, чтобы осуществлять отделение *n*-парафинов от изопарафинов промышленным способом. В интервале меньших углеродных чисел чаще наиболее желательны изопарафины вследствие их более высокого октанового числа и пригодности для алкилирования. В интервале больших углеродных чисел, напротив, самым предпочтительным продуктом обычно являются *n*-парафины, что обусловлено преимуществом их линейности при производстве пластификаторов, линейных алкилбензолсульфонатов, спиртов для производства моющих средств и этоксидатов.

В этой главе рассматривается специальное применение процесса *Molex* компании *UOP* для отделения *n*-парафинов от изопарафинов. Процесс *Molex*, хотя его применение и не ограничено каким-то отдельным режимом или интервалом углеродных чисел, чаще всего применяется для получения *n*-парафинов при производстве пластификаторов и моющих средств. Типичные углеродные числа парафинов —  $C_6$ – $C_{10}$  для пластификаторов,  $C_{10}$ – $C_{14}$  для линейных алкилбензолов и  $C_{10}$ – $C_{18+}$  для спиртов.

Процесс *Molex* — устоявшийся, промышленно испытанный метод жидкофазного отделения *n*-парафинов от изо- и циклопарафинов цеолитными адсорбентами с применением технологии *Sorbex* компании *UOP* (см. главу 10.3). Изотермический жидкофазный процесс упрощает переработку тяжелого сырья и сырья широкого фракционного состава. Эффективное разделение в паровой фазе, кроме значительных затрат на нагревание и охлаждение, требует больших изменений температуры и/или давления в течение цикла адсорбции и десорбции. Кроме того, при разделении в паровой фазе на адсорбенте остается определенное количество кокса, из-за чего адсорбент приходится периодически регенерировать. Разделение в жидкой фазе можно осуществлять непрерывно в течение нескольких лет без регенерации адсорбента.

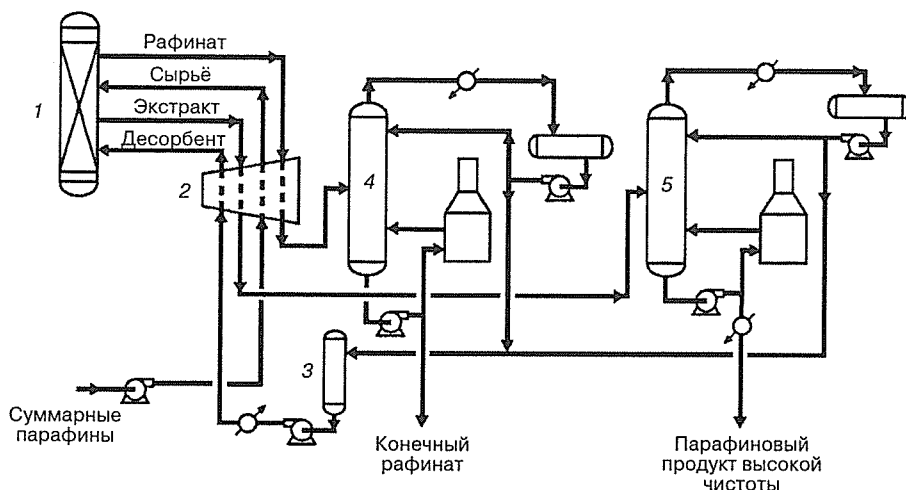
Подробности рассматриваемой технологии разделения см. в главе 10.3. Особенности установок *Molex* в общих чертах показаны на рис. 10.7.1.

### СТРУКТУРА ВЫХОДА

Процесс *Molex* производит *n*-парафины с чистотой около 99% при глубине извлечения около 98 % масс. в зависимости от объема адсорбента относительно скорости подачи сырья.

### ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ПРОЦЕССА

Экономические показатели установки *Molex* в определенной степени зависят от сырья. Это обусловлено тем, что для снижения содержания примесей, способных ухудшить работу установки или сократить срок службы адсорбента, могут потребоваться предва-



**Рис. 10.7.1.** Схема процесса *Molex*: 1 — адсорбционная камера; 2 — ротационный распределитель; 3 — аккумулятор десорбента; 4 — колонна отделения рафината; 5 — колонна отделения экстракта

рительное фракционирование и гидроочистка. При надлежащем качестве сырья сметная стоимость сооружения в 1995 г. установки *Molex*, перерабатывающей 383 000 т/г. (844 млн фунт/г.) керосина, содержащего 34% *n*-парафинов в интервале от  $C_{10}$  до  $C_{15}$ , составляла около 25 млн долл. Установка была рассчитана на годовое производство 96 000 т (211 млн фунтов) *n*-парафинов при чистоте 99%. Приведенная цифра соответствует полной стоимости сооружения в пределах границ установки.

Расход энергоносителей на тонну продукта такой установки составляет:

Электроэнергия, кВт·ч	54,3
Теплоноситель (горячее масло), БТЕ/ч (кДж/ч)	114 (120)
Циркулирующая охлаждающая вода (27 °F (15 °C)), м <sup>3</sup> (галлонов)	180 (5,1)

## ОПЫТ ПРОМЫШЛЕННОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ

К началу 2002 г. в эксплуатацию было введено всего 26 установок *Molex*. Еще три установки находятся на различных стадиях проектирования и сооружения. Производительность установок составляет от 2500 до 155 000 т (от 5,5 до 340 млн фунтов) *n*-парафинов в год.



## Глава 10.8

# ПРОЦЕСС *OLEX* КОМПАНИИ *UOP* ДЛЯ ОТДЕЛЕНИЯ ОЛЕФИНОВ

Стивен У. Сон  
*UOP LLC*  
*Des Plaines, Illinois*

### ОБЗОРНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Выделение олефинов из их смеси с парафинами требуется осуществлять в ряде случаев: при получении пропилена из пропан-пропиленовых смесей, при получении олефинов  $C_4$  и особенно при извлечении тяжелых олефинов для производства оксиспиртов для пластификаторов и моющих средств.

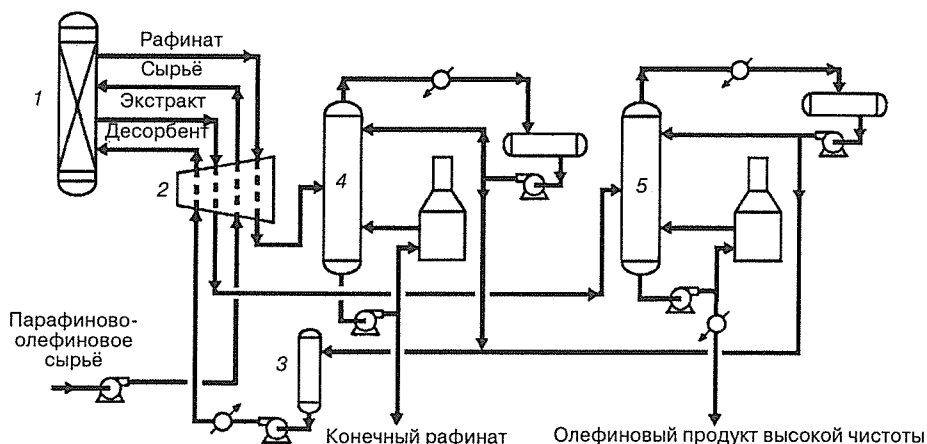
Процесс *Olex* компании *UOP* — метод отделения олефинов от парафинов — еще одно из множества приложений технологии разделения *Sorbex* (см. главу 10.3). Эта технология предполагает в том числе избирательную адсорбцию желаемого компонента из жидкофазной смеси при непрерывном контакте в неподвижном слое адсорбента. Есть и другие промышленные методы разделения, в число которых входят экстракция и экстрактивная перегонка. Однако эти методы менее эффективны в отношении глубины извлечения и чистоты продукта, а их энергоемкость существенно выше. Кроме того, их применимость ограничена компонентами с малой молекулярной массой и небольшим углеродным числом.

Разработаны адсорбенты, осуществляющие предпочтительную адсорбцию олефинов. Это их свойство позволяет легко отделять олефины от парафинов даже при переработке сырья с широким интервалом кипения.

При адсорбции достигается значительно более эффективный массоперенос, чем при экстракции и экстрактивной дистилляции. Например, в лабораторных хроматографах обычно достигается разделение, по эффективности эквивалентное нескольким тысячам теоретических равновесных тарелок колонн средней высоты. Такой высокий коэффициент массопереноса объясняется большой контактной площадью частиц адсорбента и отсутствием сколько-нибудь существенного осевого смешения.

В отличие от этого, в тарелочных дистилляционных колоннах и жидкостных экстракторах для создания контактной поверхности для массопереноса в каждой физической ступени создается практически полное осевое смешение. Число теоретических равновесных ступеней существенно ограничено количеством установленных физических ступеней смешения. Это ограничение теоретически можно преодолеть, применяя насадочные колонны. Но когда размеры элементов насадки недостаточно велики для того, чтобы обеспечить контактную поверхность, сравнимую с таковой у адсорбента, поддерживать равномерный противоток двух жидких фаз без образования каналов становится трудно. В адсорбционной системе это ограничение не столь существенно, так как в процессе участвует только одна фаза.

В прошлом процессы переработки жидкостей в твердых адсорбентах не получили широкого признания, если не считать случаев, когда количество удаляемого компонента было мало и поэтому не требовалась частая регенерация адсорбента. Одной из причин этого было отсутствие конструкции, реализующей непрерывную переработку. При обычной адсорбции в неподвижном слое сырьё подается периодически, а состав про-



**Рис. 10.8.1.** Процесс *Olex*: 1 — адсорбционная камера; 2 — ротационный распределитель; 3 — аккумулятор десорбента; 4 — колонна отделения рафината; 5 — колонна отделения экстракта

дукта изменчив. Объединить периодический процесс с непрерывными предшествующими и последующими процессами трудно.

Уникальная схема процесса *Sorbex* устраняет эти проблемы и способствует обеспечению непрерывности переработки. Технология *Sorbex* имитирует непрерывный противоток жидкости и адсорбента без физического перемещения последнего. Такая схема делает адсорбционное разделение непрерывным процессом и исключает проблемы, присущие переработке в подвижном слое.

По сути, процесс *Olex* основан на избирательном адсорбционном отделении олефинов от парафинов в жидкой фазе. Олефины извлекают из адсорбента путем вытеснения десорбирующей жидкостью с другой температурой кипения.

Схема процесса *Olex* показана на рис. 10.8.1. Более подробное описание технологии разделения *Sorbex* см. в главе 10.3.

## ОПЫТ ПРОМЫШЛЕННОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ

После сооружения первой установки в 1972 г. в эксплуатацию введено всего шесть установок *Olex*. Пять промышленных установок перерабатывают тяжелое олефиновое сырьё (от  $C_{10-13}$  до  $C_{15-18}$ ), а одна — легкое ( $C_4$ ). Тяжелое сырьё содержит 10–13 %масс. олефинов, легкое — около 80 %масс.

## ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ПРОЦЕССА

Расчетная стоимость сооружения установки *Olex* для годового производства 52 000 т (115 млн фунтов) олефинов  $C_{11}-C_{14}$  из сырья, содержащего 10% олефинов, составляет около 25 млн долл. Эта цифра соответствует полной стоимости сооружения в пределах границ установки.

Расход энергоносителей на тонну продукта такой установки составляет:

Электроэнергия, кВт·ч	110
Теплоноситель (горячее масло), БТЕ/ч (кДж/ч)	253 (266)
Циркулирующая охлаждающая вода (27 °F (15 °C)), галлонов (м³)	371 (10,5)

## **Часть XI**

# **УДАЛЕНИЕ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ**



# Глава 11.1

## УДАЛЕНИЕ СЕРЫ НА НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ ПРЕДПРИЯТИЯХ КОМПАНИИ KBR

Майкл Куинлен  
*Kellogg Brown & Root, Inc.*

### ВВЕДЕНИЕ

Сырая нефть содержит серу и азот. При переработке они преобразуются в  $H_2S$  и  $NH_3$  и, в меньшей степени, в органические соединения серы ( $COS$  и  $CS_2$ ) и меркаптаны ( $RSN$ ).

Ужесточение экологических нормативов на выбросы соединений серы и азота, наряду с низкими нормами содержания серы в нефтепродуктах, сделало критически важной задачу улавливания и удаления серы на современном НПЗ. Значимость ее решения трудно переоценить. Современные НПЗ имеют дело с высокосернистым сырьем и перерабатывают большое количество нефтяных остатков. По мере роста спроса на более чистое топливо и ухудшения структуры нефтяного сырья потребность в новом или реконструированном оборудовании для удаления серы будет расти.

Как показано на рис. 11.1.1, удаление серы на НПЗ предусматривает четыре основных процесса. На установках аминной очистки (УАО) удаляется  $H_2S$  из газа установок гидропереработки и продуктов установок извлечения СНГ. Амин восстанавливается в одной установке (либо нескольких) регенерации амина (УРА). На установках отпарки кислых вод (УОКВ) из воды удаляются  $H_2S$  и  $NH_3$ . Кислые стоки образуются в процессах, в которых используется водяной пар (при дистилляции или для снижения парциального давления углеводородов) либо вода (для предотвращения коррозии или нарастания отложений солей). Сера из кислых газов УРА и УОКВ улавливается сначала на установках Клауса для извлечения серы (УИС), обеспечивающих извлечение от 92 до 96% всей серы, а затем на установках очистки хвостовых газов (УОХГ), доводящих глубину извлечения серы до 99,9%. Получаемую жидкую серу на большинстве предприятий дегазируют. В последующих разделах рассматриваются процессы установок УАО, УОКВ, УИС и УОХГ.

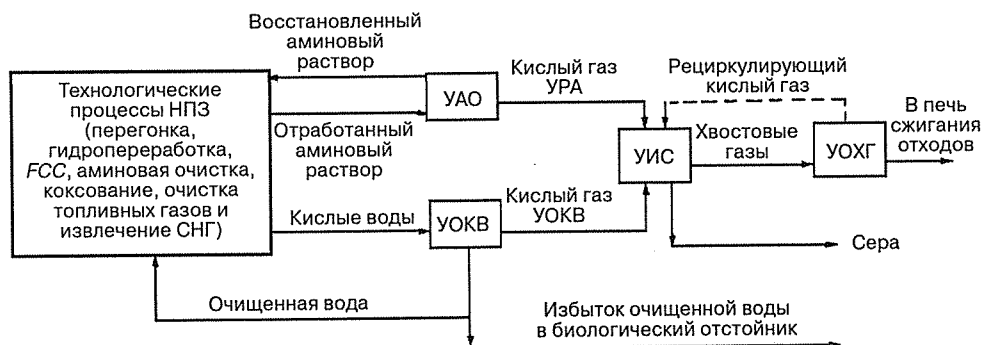


Рис. 11.1.1. Извлечение и удаление серы

## ОБРАБОТКА АМИНОМ

### Введение

Серу, превращаемую в процессах переработки в  $H_2S$ , обычно улавливают амином. Две широкие области применения аминовой обработки на НПЗ — это обработка рециркулирующего газа и обработка топливного (сухого) газа и СНГ. Обработка рециркулирующего газа схематически показана на рис. 11.1.2. Установка гидропереработки производит продукт с определенным верхним пределом содержания серы. Сера сырья реагирует с  $H_2$  при повышенном давлении (обычно от 35 до 150 бар), образуя  $H_2S$ . Продукт реактора испаряется, а рециркулирующий газ, содержащий  $H_2$ ,  $H_2S$  и некоторые углеводороды, подается в аминный абсорбер, в котором  $H_2S$  улавливается циркулирующим аминным раствором.

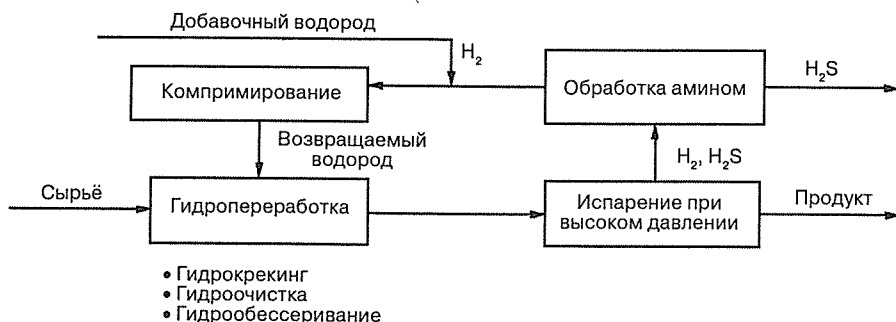


Рис. 11.1.2. Аминовая обработка рециркуляционного газа

На установки извлечения топливного газа подается верхний продукт стабилизационных колонн, а также газ установок крекинга, коксования и риформинга.  $H_2S$  из топливного газа удаляется при низком давлении (обычно от 3,5 до 14 бар) циркулирующим аминным раствором. Из СНГ основная часть  $H_2S$  удаляется аминным раствором при давлении от 14 до 21 бар; остаток  $H_2S$  и меркаптаны ликвидируются обработкой раствором каустика и патентованным растворителем, преобразующим меркаптаны в меркаптиты. Промывка этими реагентами обеспечивает, как правило, соответствие спецификациям методики испытания 1А на медной пластинке. Типичная схема этапов переработки показана на рис. 11.1.3.

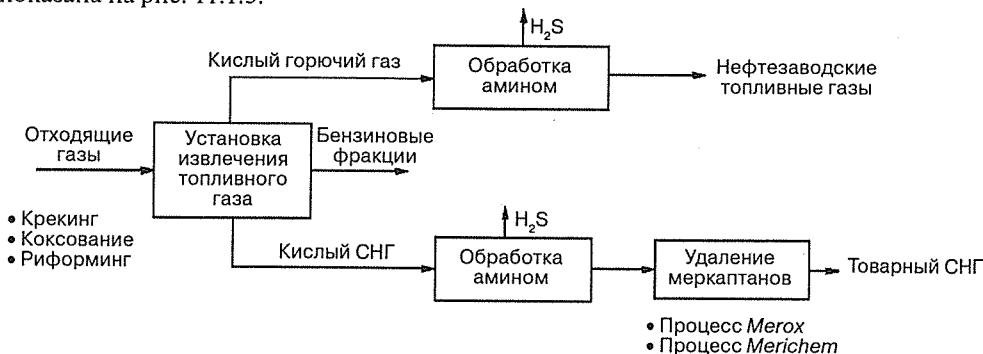


Рис. 11.1.3. Аминовая обработка сухих газов и СНГ

## Описание процесса

Многие предприятия располагают несколькими аминными абсорберами, обслуживаемыми одной общей установкой регенерирования амина. Другие НПЗ имеют две отдельные системы регенерации амина, одна из которых обслуживает «чистых» потребителей (например, установки гидроочистки), а другая — «грязных» (установки FCC или коксования). Сдвоенная установка регенерации амина показана на рис. 11.1.4. На последующей схеме (рис. 11.1.5) отработанный аминный раствор из абсорберов смешивается и подается в испарительный барабан, где из раствора отгоняются легкие и отделяются захваченные углеводороды. Это уменьшает унос углеводородов в установки извлечения серы. Отделившийся газ промывается в скруббере регенерированным амином, а затем подается в систему топливного газа. Испарительный барабан работает обычно под давлением от 50 до 75 фунт/дюйм<sup>2</sup> (от 3,5 до 5,25 кг/см<sup>2</sup>), чтобы выпаренный аминный раствор мог поступать в регенератор без применения насоса. Насыщенный пар из ребойлеров под давлением 50 фунт/дюйм<sup>2</sup> отгоняет из аминного раствора кислый газ ( $H_2S$  и  $CO_2$ ). Кислый газ, отбираемый с верха регенератора, охлаждается до 38–49 °С, чтобы уменьшить унос воды в УИС. Предусмотрен отбор легких углеводородов из орошающего сборника и тяжелых — из основания. Регенерированный амин фильтруется и охлаждается, а затем распределяется по абсорберам.

## Параметры процесса

Для обработки обычно применяют один из следующих аминов: моноэтаноламин (МЭА, от 15 до 20 %масс.), диэтаноламин (ДЭА, от 25 до 33 %масс.) и метилдиэтаноламин (МДЭА, от 45 до 50 %масс.). МЭА, будучи первичным амином, высокоактивен, но его активность ухудшают COS,  $CS_2$  и даже  $CO_2$ . Эти продукты необратимого разложения



Рис. 11.1.4. Установка регенерации амина

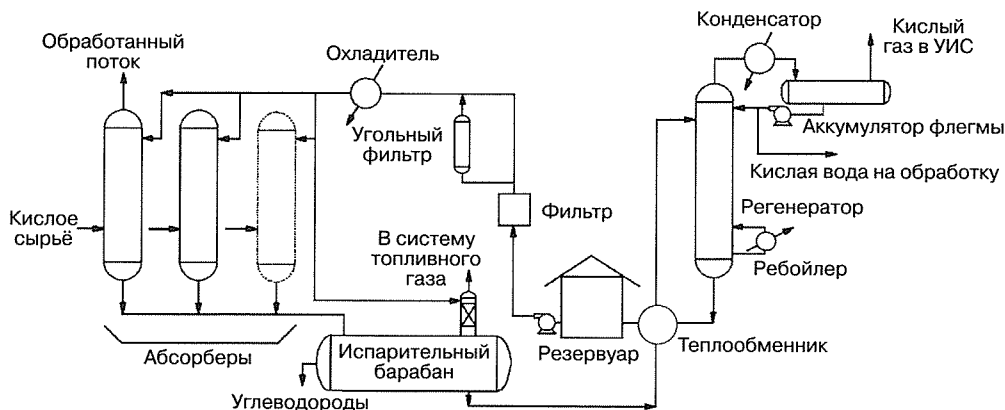


Рис. 11.1.5. Установка регенерации амина

требуют полунепрерывного обновления (подпитки) МЭА. ДЭА не столь активен, как МЭА, но тем не менее легко обеспечивает требуемые свойства обработанного продукта. По сравнению с МЭА ДЭА более стоек к COS, CS<sub>2</sub> и CO<sub>2</sub>, но его труднее восстанавливать. Активность базового МДЭА невелика, и при низких давлениях он может не обеспечить требуемые свойства обработанного продукта. Его широкое применение обусловлено большей избирательностью к H<sub>2</sub>S, чем к CO<sub>2</sub>, и меньшей энергоемкостью обработки. Активированный МДЭА может проявлять большую активность при той же низкой энергоемкости, но его цена довольно высока. На НПЗ ДЭА обычно применяется в виде водного раствора с концентрацией от 25 до 33%.

Сернистое сырьё, поступающее с установок коксования и FCC, обычно содержит кислоты (уксусную, муравьиную и др.) и кислород. Эти примеси реагируют с амином, образуя термостойкие соли, усиливая пенообразование и повышая коррозионность аминового раствора. Для уменьшения поступления кислот с кислым сырьём рекомендуется промывать его водой перед подачей в абсорберы. В крайних случаях, если концентрация термостойких солей превышает 10% от концентрации амина, могут потребоваться отбор и замена части аминового раствора.

Вверху регенератора может концентрироваться аммиак (образующийся из азота сырья), что способствует сильной коррозии. Отдувка на линии возврата флегмы в УИС поддерживает содержание аммиака на более приемлемом уровне.

В целях экономии на большинстве НПЗ используется общий регенератор аминового раствора для основных технологических установок. В УОХГ обычно применяется такой избирательно действующий амин, как МДЭА. Габариты и производительность установки на МДЭА таковы, что она почти всегда сооружается отдельно от других аминовых установок.

Предельное остаточное содержание кислого газа в регенерированном аминовом растворе зависит от требований, предъявляемых к обработанным продуктам. Рециркулирующий газ обычно обрабатывается до содержания не более 10 мл/м<sup>3</sup> H<sub>2</sub>S, а топливный газ — 160 мл/м<sup>3</sup> H<sub>2</sub>S и ниже; содержание H<sub>2</sub>S в СНГ не должно превышать 50 г/т. Так как вверху абсорбера регенерированный аминовый раствор находится в равновесии с обрабатываемым продуктом, требуемое остаточное содержание при данных температуре и давлении можно найти расчетным путем.



Допустимое содержание кислого газа в насыщенном аминовом растворе (молей кислого газа на моль амина) зависит от типа применяемого амина. Для  $\text{H}_2\text{S}$  оно выше, чем для  $\text{CO}_2$ . При высоких давлениях содержание кислого газа можно поднять, не превышая порог в 70% от приближения к равновесному содержанию внизу абсорбера. Однако выгоду от высокого насыщения аминового раствора при этом необходимо сопоставить с его повышенной коррозионностью. Насыщенность раствора кислым газом обычно составляет от 0,2 до 0,5 моль/моль. В установках обработки жидкого СНГ из-за улучшенного контакта последнего с амином и особенностей гидравлики колонны может возникнуть необходимость в снижении насыщения раствора.

### Эксплуатационные требования

Основные требования при эксплуатации установок обработки амином — поддержание абсорбирующей способности аминового раствора, минимизация потерь и предотвращение уноса углеводородов в установку извлечения серы. Чистота раствора обеспечивается 100%-ной фильтрацией твердых частиц, а также фильтрацией через угольный фильтр части раствора (10–20%) в целях удаления углеводородов, пенообразующих компонентов и предшественников термостойких солей. Температура раствора внизу регенератора не должна превышать 126 °С. Если выполнение этого условия затрудняется высоким противодавлением со стороны установки Клауса или УОХГ, следует рассмотреть возможность снижения концентрации амина либо применения циркуляционного охлаждения регенератора.

Хотя угольный абсорбер способен удалять некоторые из предшественников образования термостойких солей, содержание этих солей в аминовом растворе не должно превышать 10% от концентрации амина.

Эффективный способ снижения потерь амина — промывка водой газа наверху абсорбционной колонны; излишнюю воду можно сливать из линии возврата флегмы в УИС. Отделение углеводородов обеспечивается в испарителе — трехфазном сепараторе с временем выдержки 20–30 мин. Могут быть также предусмотрены дополнительные средства отбора углеводородов из аккумулятора флегмы и накопительной камеры внизу колонны регенератора.

### Экономические показатели

Стоимость установки регенерации амина сильно зависит от скорости циркуляции и в меньшей степени — от расхода пара для отгонки кислого газа (то есть от необходимой производительности ребойлера). Полная фильтрация твердых частиц и большие угольные абсорберы увеличивают капитальные затраты, но они оправдываются значительным снижением эксплуатационных затрат и сокращением простоев.

### ОТГОНКА КИСЛЫХ ВОД

Кислые воды на НПЗ образуются при использовании водяного пара в целях дистилляции либо в результате снижения парциального давления углеводородов при термическом или каталитическом крекинге. Кроме того, на некоторых технологических установках вода используется для абсорбирования коррозионных соединений либо растворения солей, которые могут вызвать закупоривание. Кислая вода является следствием контакта пара или воды с углеводородами, содержащими  $\text{H}_2\text{S}$ . Присутствующий в кислой воде  $\text{NH}_3$  образуется из азота сырья или аммиака, впрыскиваемого в колонну фракциониро-

вания для противодействия коррозии. Кроме  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{NH}_3$ , кислая вода может содержать фенолы, цианид,  $\text{CO}_2$ , соли и кислоты.

### Описание процесса

Схема обычной установки отгонки, или отпарки, кислой воды показана на рис. 11.1.6. Кислая вода проходит через испарительный барабан и/или резервуар, где происходит испарение растворенных газов и удаление углеводородов, после чего нагревается в теплообменнике горячей водой, отбираемой с низа отпарной колонны. Пар подается в основание отпарной колонны от ребойлера или путем прямого нагнетания, если ребойлер не работает.

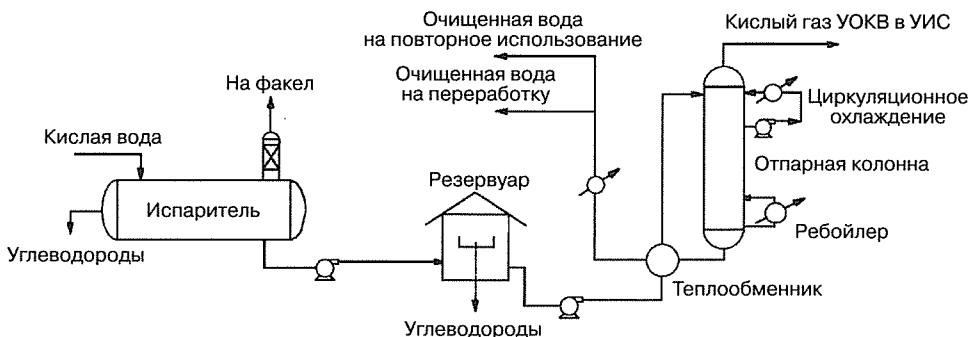


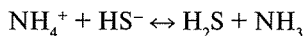
Рис. 11.1.6. Схема стандартной установки отпарки кислой воды

Отогнанные пары  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{NH}_3$  проходят через секцию охлаждения и обезвоживания в верхней части отпарной колонны. Теплота отводится циркуляционным охлаждением. Кислые газы и несконденсировавшийся водяной пар при температуре от 82 до 93 °C поступают на установку извлечения серы.

Отпаренная вода охлаждается кислой водой, а затем (при необходимости) воздухом или водой, после чего подается на повторное использование либо поступает на установку биологической очистки.

### Химия процесса

Предполагается, что  $\text{NH}_3$  и  $\text{H}_2\text{S}$  присутствуют в водном растворе в виде гидросульфида аммония ( $\text{NH}_4\text{HS}$ ), являющегося солью слабой кислоты ( $\text{H}_2\text{S}$ ) и слабого основания ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ). Соль гидролизует в воде с образованием свободных  $\text{NH}_3$  и  $\text{H}_2\text{S}$ , которые затем создают парциальное давление и могут быть отогнаны. Уравнение равновесия в водной фазе выглядит следующим образом:



Повышение температуры смещает равновесие вправо и облегчает отгонку  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{NH}_3$ .  $\text{H}_2\text{S}$  растворим меньше и поэтому легче отгоняется. Если в растворе присутствуют кислые компоненты, такие как  $\text{CO}_2$  или  $\text{CN}^-$ , они замещают  $\text{HS}^-$  в вышеприведенном уравнении, и  $\text{NH}_3$  остается связанным в растворе в виде соли  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ . Свободного  $\text{NH}_3$  при гидролизе образуется мало. Поэтому глубина удаления  $\text{H}_2\text{S}$  выше прогнозируемой, а  $\text{NH}_3$  — ниже.

## Параметры процесса

Для отгонки кислой воды пригодны водяной пар, сухой газ и воздух. Чтобы отпаренная вода соответствовала требованиям, на НПЗ для переработки кислых вод почти всегда применяется водяной пар.

Требования к свойствам отпаренной воды ограничивают содержание  $\text{H}_2\text{S}$  диапазоном от 1 до 10 г/т, а  $\text{NH}_3$  — от 30 до 200 г/т. Обычно именно допустимое содержание  $\text{NH}_3$  определяет конструкцию колонны, так как он значительно труднее поддается отгонке, чем  $\text{H}_2\text{S}$ . Конструкции некоторых колонн предусматривают промывку раствором каустика для высвобождения связанного аммиака, особенно при заметном содержании  $\text{CO}_2$  или цианидов в сырье.

На число отпарных колонн может влиять присутствие фенолов и цианидов в кислой воде. Колонны для отпарки бесфенольной кислой воды перерабатывают только воду с содержанием  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{NH}_3$ . Отпаренная вода обычно пригодна для возврата в технологические установки в качестве промывной воды. Фенольная кислая вода содержит фенолы и другие загрязнители с установок FCC и коксования; отпаренная фенольная вода коррозионна и способна отравлять катализаторы, если применяется в качестве промывной.

Обычные одноступенчатые отпарные колонны дают кислый газ, содержащий  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{NH}_3$ . Это означает, что УИС должна быть рассчитана на сжигание  $\text{NH}_3$ . Альтернатива — применение двухступенчатой отпарной колонны (такой как колонна для переработки сточных вод компании *Chevron*), производящей отдельные потоки  $\text{NH}_3$  и  $\text{H}_2\text{S}$ .

Желательно возвращать в процессы как можно больше отпаренной воды, которая может повторно использоваться для обессоливания сырой нефти, в качестве подпиточной воды на установках коксования, промывной воды на установках гидроочистки и (иногда) в качестве подпиточной воды в градирнях. Степень пригодности отпаренной воды для повторного использования определяется применением отдельных отпарных колонн, а также требованиями к этой воде.

## Эксплуатационные требования

Основным фактором при эксплуатации отпарных колонн является их работа в загрязненной и коррозионной среде. Некоторые ребойлеры могут работать без очистки не дольше 6–12 мес., поэтому желательно предусмотреть прямую подачу пара в колонну. Применение циркуляционного охлаждения вместо конденсации наверху колонны может замедлить коррозию. Необходим крайне внимательный подход к выбору материалов для металлоконструкций.

## Экономические показатели

Стоимость установки очистки кислой воды сильно зависит от скорости ее подачи. Как и следует ожидать, на капитальные затраты также влияют требования к качеству очищенной воды и установленная емкость резервуаров.

## ИЗВЛЕЧЕНИЕ СЕРЫ

УИС преобразуют  $\text{H}_2\text{S}$  из кислых газов установок регенерации амина и УОКВ в жидкую серу. Двух- и трехступенчатые однопроводные установки Клауса извлекают в виде элементарной серы обычно свыше 92%  $\text{H}_2\text{S}$ . На большинстве НПЗ требуется глубина извлечения серы выше 98,5%, поэтому третья ступень установки Клауса работает ниже температуры конденсации серы, заменяется установкой избирательного каталитиче-

ского окисления, такой как *Superclaus*, либо работает в паре с УОХГ. *Shell*, *Elf Aquitaine* и другие компании располагают патентованными процессами дегазации жидкой серы до содержания  $\text{H}_2\text{S}$  от 10 до 20 г/т.

### Описание процесса

Установка Клауса, схема которой приведена на рис. 11.1.7, а изображение вместе с УОХГ — на рис. 11.1.8, состоит из ступени термического восстановления, за которой следуют две или три ступени каталитического восстановления. В зоне термического восстановления кислый газ сжигается в реакционной печи в присутствии объема воздуха, требуемого для сжигания примерно одной трети  $\text{H}_2\text{S}$  вместе со всеми углеводородами и аммиаком кислого газа. Продукт горения  $\text{SO}_2$  реагирует с несгоревшей частью  $\text{H}_2\text{S}$ , образуя элементарную серу. Продукты горения охлаждаются в котле-утилизаторе и конденсаторе серы. Серный пар образуется в паровом коллекторе, соединенном с котлом-утилизатором. В секции термического восстановления установки Клауса обычно извлекается 60% или более серы.

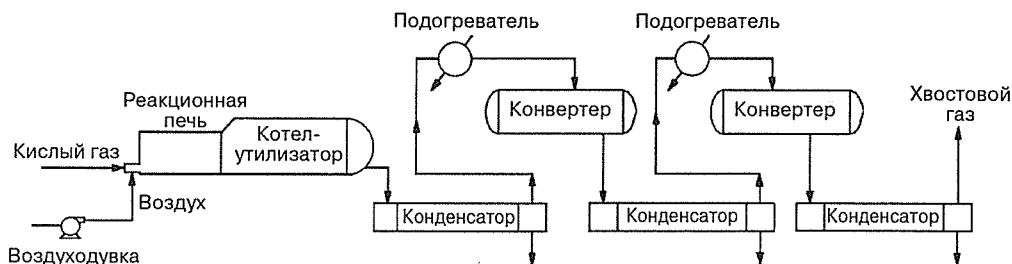
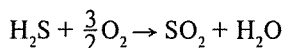


Рис. 11.1.7. Двухступенчатая установка Клауса

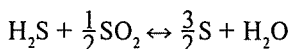
За термической ступенью следуют две или три ступени каталитического восстановления, каждая из которых состоит из подогревателя, каталитического конвертера и охладителя — конденсатора серы. Сера из конденсаторов поступает в отстойник, где может осуществляться ее дегазация. Если суммарная глубина извлечения серы должна составлять 96–99%, последняя ступень трехступенчатой установки Клауса заменяется реактором избирательного каталитического окисления (таким как *Superclaus*) или реактором, работающим при температуре ниже точки конденсации серы (*Sulfreen (Elf Aquitaine)*, *CBA (Amoco)* или *MCRC (Delta-Catalytic)*).

### Химия процесса

На ступени термического восстановления происходит реакция



При термическом и каталитическом восстановлении



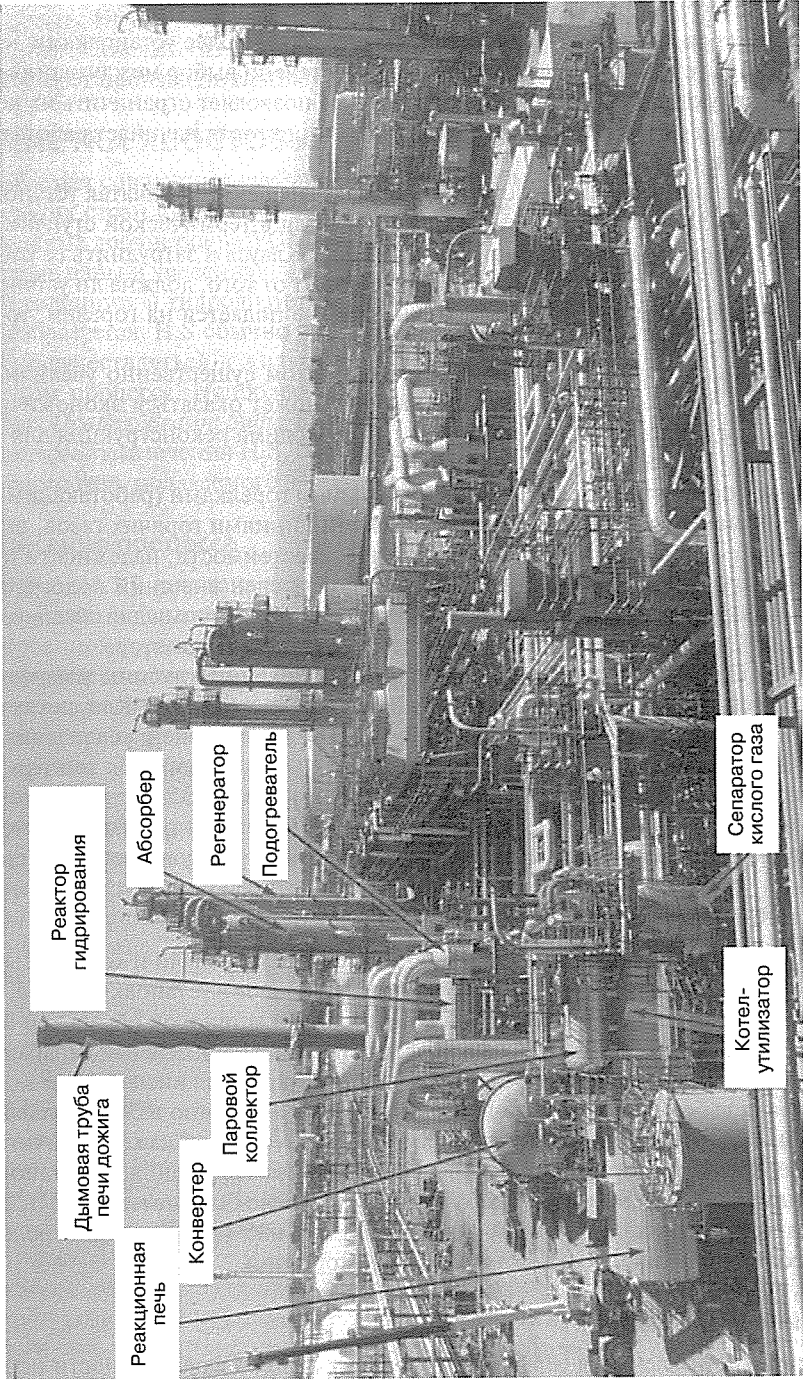


Рис. 11.1.8. Установка Клауса и УОХГ

## Параметры процесса

Во избежание простоев НПЗ должно располагать двумя или более установками Клауса. Выбор количества установок — это в значительной степени выбор между экономией и гибкостью. Конструкция некоторых установок Клауса позволяет ограничить их количество только двумя, так как при простое одной установки вторая начинает работать на кислороде или обогащенном воздухе.

Кислый газ установки очистки кислой воды (если это не двухступенчатая установка) содержит аммиак. Наличие недостаточно разложившегося в термической ступени аммиака может существенно увеличить размеры установки Клауса и затруднить ее работу. Конструкция горелок и реакционной печи сильно зависит от того, должна ли установка быть способна сжигать аммиак. Если весь кислый газ не подается на горелки, то для удаления остатков аммиака он должен быть промыт водой.

Замена воздуха кислородом или обогащенным воздухом существенно увеличивает производительность установки Клауса. Такой вариант может оказаться экономически целесообразным, когда установка простаивает или необходима реконструкция для увеличения пропускной способности по сере.

Подогрев может осуществляться встроенными в линии горелками (работающими на аминовом кислом или на топливном газе), обводными линиями горячих газов, внешним паром и т. д. Способы подогрева различаются по себестоимости, надежности и потребности в обслуживании. Обычно наиболее предпочтителен внешний подогрев, но доступные источники тепла часто оказываются недостаточно горячими для обеспечения требуемой температуры, особенно в периоды восстановления катализатора.

Назначение установки Клауса — способствовать достижению глубины извлечения серы, предписанной экологическими нормативами. Так как установка Клауса сама по себе часто не может решить эту задачу, ее конструкция (число ступеней; реализация последней ступени в виде реактора Клауса, в виде реактора, работающего при температуре ниже точки конденсации серы, или в виде реактора избирательного каталитического окисления) должна быть объединена с конструкцией УОХГ, если последняя ступень установки Клауса неспособна обеспечить требуемую общую глубину извлечения серы.

## Эксплуатационные требования

Наилучшие результаты достигаются при постоянных скорости подачи и составе сырья. Кроме того, необходимо свести к минимуму унос углеводородов в установку Клауса. Эти задачи решаются такими конструктивными особенностями установок обработки амином и очистки кислой воды, как достаточно вместительный испарительный барабан насыщенного аминового раствора и большие объемы резервуаров для кислой воды.

Когда установка работает полностью в режиме Клауса, жизненно важно поддерживать соотношение  $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_2$  в хвостовом газе на уровне 2/1, так как даже незначительные отклонения вызывают существенную потерю глубины извлечения. В установках *Superclaus* соотношение  $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_2$  до реактора *Superclaus* должно быть не менее 10/1. Эксплуатации установок Клауса при низкой загрузке следует избегать ввиду контрольно-измерительных ограничений и большего потенциала коррозии.

## Экономические показатели

Стоимость установки извлечения серы сильно зависит от производительности по сере и числа каталитических ступеней. Такие факторы, как необходимость сжигания амми-

ака в установке и низкая концентрация  $\text{H}_2\text{S}$  в сырье, могут существенно повысить ее величину. На нее влияет и соотношение  $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$  в сырье, хотя на большинстве НПЗ совокупный кислый газ достаточно насыщен  $\text{H}_2\text{S}$ . Затраты на дегазацию почти полностью зависят от производительности по сере.

## ОЧИСТКА ХВОСТОВЫХ ГАЗОВ

Требуемая совокупная глубина извлечения серы на большинстве НПЗ США, Германии и других стран превышает 99%, вследствие чего после установок извлечения серы необходима доочистка на УОХГ. Хвостовой газ установки Клауса содержит  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CS}_2$ , серные пары и унесенную жидкую серу. Большинство процессов очистки хвостовых газов гидрирует и гидролизует соединения серы до  $\text{H}_2\text{S}$ , который затем извлекается или преобразуется.  $\text{H}_2\text{S}$  обычно извлекается избирательным амином. Превращение  $\text{H}_2\text{S}$  может осуществляться в жидкофазном окислительно-восстановительном или каталитическом процессе. Наиболее распространены установки *SCOT/BSR-MDEA* (*Shell Claus Offgas Treating/Beavon Sulfur Reduction-MDEA*) и их аналоги. Это типичные представители процессов извлечения  $\text{H}_2\text{S}$ , способные довести совокупную глубину извлечения серы из кислого газа, подаваемого в УИС, до 99,9%.

### Описание процесса

На рис. 11.1.9 показана схема УОХГ типа *SCOT*. (Некоторые из основных элементов оборудования видны также на рис. 11.1.8.) Хвостовой газ установки Клауса нагревается встроенной горелкой в генераторе восстановительного газа до температуры на входе гидрирующего слоя. Топливный газ в достехиометрическом количестве сжигается в присутствии водяного пара, образуя восстановительный газ ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ) и нагревая хвостовой. В реакторе все соединения серы преобразуются в  $\text{H}_2\text{S}$  (см. последующие уравнения). Продукты реактора охлаждаются, вырабатывая пар, а затем опять охлаждаются циркулирующей водой до температуры 38–49 °С. Вода с низа башни охладителя направляется в установку отпарки кислой воды.

Газ с верха холодильной башни подается в секцию обработки амином. (Абсорбер и регенератор секции обработки амином УОХГ можно видеть на рис. 11.1.8.) Эта секция (за исключением того, что применяется амин избирательного действия) идентична описанной в главе 2.2. Абсорбер установки *SCOT* работает при низком давлении, и хвостовой газ не содержит углеводородов. Поэтому испарительный барабан для насыщенного аминового раствора не нужен. Аминовый раствор перед подачей в регенератор обычно фильтруется.

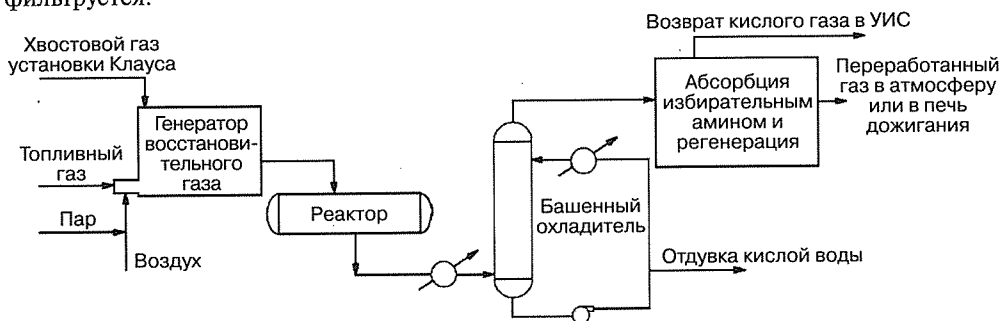
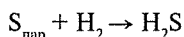
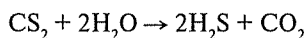
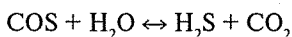
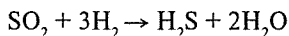


Рис. 11.1.9. УОХГ *SCOT/BSR-MDEA* (или аналог)

## Химия процесса

При очистке хвостовых газов происходят следующие реакции:



## Параметры процесса

В печи установки Клауса от 5 до 6%  $\text{H}_2\text{S}$  диссоциирует на  $\text{H}_2$  и серу. При достаточной глубине извлечения последней выработка дополнительного восстановительного газа может не потребоваться, что позволит нагревать хвостовой газ до температуры на входе слоя гидрирования внешним источником тепла. Дополнительную возможность отказаться от выработки восстановительного газа может дать подпитка добавочным водородом, получаемым от какого-либо другого процесса на НПЗ.

Обычно применяется амин избирательного действия. Его выбор зависит от требований к содержанию  $\text{H}_2\text{S}$  в газе на выходе абсорбера. Если требуемое содержание  $\text{H}_2\text{S}$  составляет 10 мл/м<sup>3</sup>, то выходящий газ абсорбера можно сбрасывать в атмосферу, что экономит значительное количество газа в печи дожигания. Однако для достижения низких уровней содержания  $\text{H}_2\text{S}$  необходим патентованный реформулированный МДЭА, так как базовый МДЭА снижает содержание  $\text{H}_2\text{S}$  в зависимости от температуры только до 150–250 мл/м<sup>3</sup>.

Не так давно некоторым нефтеперерабатывающим предприятиям пришлось доводить общее содержание серы в переработанном газе, выходящем из абсорбера, до предписанных нормами величин. Дело в том, что при чрезмерном содержании  $\text{CO}_2$  в хвостовом газе установки Клауса ограничения равновесия могут вызвать проблемы, связанные с уровнем содержания  $\text{COS}$  в эфлюенте реактора гидрирования. В таких случаях может оправдать себя включение в схему переработки реактора гидролиза  $\text{COS}$  после охладителя эфлюента реактора УОХГ.

## Эксплуатационные требования

При потере активности катализатора гидрирования и гидролиза появляется опасность прорыва  $\text{SO}_2$ . Это может вызвать коррозию в контуре циркуляции колонны охладителя и отравление амина  $\text{SO}_2$ . Активность катализатора и pH циркулирующей воды должны внимательно отслеживаться. Обслуживание раствора МДЭА обязательно. Лучше всего фильтровать МДЭА перед подачей его в регенератор.

## Экономические показатели

Стоимость установки *SCOT* или *BSR/MDEA* либо их аналога обычно составляет от 75 до 100% от стоимости обслуживаемой ею установки Клауса без учета дегазации.



## Глава 11.2

# СИСТЕМА МОКРОЙ ОЧИСТКИ EDV КОМПАНИИ BELCO: НАИЛУЧШАЯ ДОСТУПНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ КОНТРОЛЯ ВЫБРОСОВ УСТАНОВОК КРЕКИНГА С ПСЕВДООЖИЖЕННЫМ СЛОЕМ КАТАЛИЗАТОРА

Эдвин Г. Уивер и Николас Конфуорто  
*Belco Technologies Corporation*  
*Parsippany, New Jersey*

### УСТАНОВКА FCCC СИСТЕМОЙ МОКРОЙ ОЧИСТКИ — УНИКАЛЬНЫЙ ПРОЦЕСС ДЛЯ КОНТРОЛЯ ВЫБРОСОВ

Контроль выбросов твердых частиц и  $\text{SO}_2$  системами мокрой очистки не является чем-то необычным. Однако в сочетании с потребностями и требованиями процесса FCC он несомненно образует собой отдельный процесс для систем мокрой очистки.

Уровень неконтролируемого выброса твердых частиц (катализатора) установками крекинга зависит от количества внутренних и внешних циклонов. Хотя циклоны эффективно улавливают крупные частицы катализатора, циркулирующего в регенераторе установки, истирание катализатора вызывает образование мелких частиц, сравнительно легко проскальзывающих через циклоны. Типичный уровень выбросов составляет от 3,0 до 8,0 фунтов (3,6 кг) на 1000 фунтов (454 кг) выжигаемого кокса.

Выброс серы из регенератора в виде  $\text{SO}_x$  ( $\text{SO}_2$  и  $\text{SO}_3$ ) зависит от ее содержания в сырье и от конструкции установки FCC. В реакторе установки от 70 до 95% серы сырья переходит в виде  $\text{H}_2\text{S}$  в кислый газ и продукт. Оставшиеся 5–30% связываются коксом и окисляются до соединений  $\text{SO}_x$ , которые затем выбрасываются вместе с дымовым газом регенератора. Распределение серы между оксидами зависит от типа ее соединений в сырье, в частности от количества тиюфеновой серы. Содержание  $\text{SO}_2$  составляет от 200 до 3000 мл/м<sup>3</sup> сухого объема, тогда как содержание  $\text{SO}_3$  колеблется от незначительных величин максимум до 10% от содержания  $\text{SO}_2$ .

Дополнительное требование, накладываемое процессом FCC, заключается в том, что для обеспечения надлежащей надежности установки система контроля загрязнения воздуха должна непрерывно работать в течение 3–5 лет. В частности, она должна выдерживать значительные отклонения в рабочих условиях, противостоять абразивному износу мелкими частицами катализатора и сохранять работоспособность при неполадках установки. Конструкция системы мокрой очистки должна допускать безостановочное выполнение всех работ. Важно, чтобы система контроля загрязнения воздуха была не менее надежна, чем сама установка крекинга.

### ТЕНДЕНЦИЯ К СНИЖЕНИЮ УРОВНЯ КОНТРОЛИРУЕМЫХ ВЫБРОСОВ

Изучая нормы выбросов в атмосферу в США, можно обнаружить тенденцию к ужесточению контроля в этой области для установок FCC. Федеральное управление по охране

окружающей среды США (*USEPA*) установило нормы НВНИ (Нормативы выбросов для новых источников) для выбросов из новых или существенно реконструированных установок *FCC*. Краткое обобщение этого стандарта приведено в табл. 11.2.1. Кроме того, на последних стадиях введения в действие находится стандарт максимально достижимой технологии контроля. Этот стандарт, направленный на регламентирование количества опасных загрязнителей воздуха в выбросах установок крекинга, по сути, оставляет величину выбросов твердых частиц на том же уровне, что и НВНИ, то есть 1,0 фунт (0,454 кг) на 1000 фунтов (454 кг) сжигаемого кокса.

**Таблица 11.2.1.** Стандарты НВНИ для выбросов из регенераторов установок *FCC*

Загрязнитель	Установки <i>FCC</i> , подпадающие под действие норматива	Норматив выбросов
Твердые частицы	Все	1,0 фунта на 1000 фунтов сжигаемого кокса и 30%-ная непрозрачность
SO <sub>2</sub>	С дополнительным оборудованием контроля SO <sub>2</sub>	Менее жесткий из условий содержания 50 г/т SO <sub>2</sub> или снижения содержания на 90%
	Без дополнительного оборудования контроля SO <sub>2</sub>	9,8 фунтов (4,5 кг) SO <sub>2</sub> на 1000 фунтов сжигаемого кокса

*USEPA* оказывает усиленное давление на предприятия, которые, по его мнению, внесли существенные изменения в свои перерабатывающие мощности, но при этом уклонились от соблюдения норм НВНИ. В результате было подписано несколько мировых соглашений, по которым «уклонисты» обязывались установить у себя оборудование для контроля выбросов, чтобы ослабить экологическое воздействие внесенных изменений. В число компаний, достигших соглашения с *USEPA*, входят *Koch Refining*, *BP*, *Motiva/Equilon/Shell*, *Marathon Ashland LLC*, *Holly Corporation*, *Premcor Refining*, *Conoco* и *Murphy Oil*. Во многих случаях согласованный уровень выбросов (25 г/т SO<sub>2</sub> и 1,0 фунта твердых частиц на 1000 фунтов сжигаемого кокса) ниже, чем предписываемый нормативами НВНИ. По мировым соглашениям многим предприятиям предписывается установить системы мокрой очистки.

## СКРУББЕР ПРОВЕРЕННОЙ КОНСТРУКЦИИ ДЛЯ ПРОЦЕССА *FCC*

Лидирующей в мире технологией ограничения выбросов установок *FCC* по праву считается система мокрой очистки *Belco Technologies*, центральным элементом которой является скруббер «Вентури». Система ограничивает выбросы твердых частиц (катализаторная пыль), SO<sub>2</sub> (двуокись серы) и SO<sub>3</sub> (серноокислотная пыль). Сравнительно крупные частицы, которые составляют большую часть выбросов твердых частиц из установок крекинга, улавливаются в абсорбере, где SO<sub>2</sub> абсорбируется каустической содой (NaOH) или другими реагентами и выделяется в виде растворимой соли. Задержка мелких частиц и существенное снижение содержания в выбросах SO<sub>3</sub> в виде серной кислоты осуществляется в устройствах, называемых фильтрующими модулями. Избыточная вода в виде капель улавливается в высокоэффективных каплеотделителях. На рис. 11.2.1 показан скруббер «Вентури», установленный на НПЗ в Техасе. Еще один скруббер «Вентури», установленный на побережье Мексиканского залива, показан на рис. 11.2.2.

Дымовой газ установки *FCC* поступает в оросительную колонну, где быстро охлаждается до температуры насыщения. Хотя дымовой газ обычно проходит в скруббер через



Рис. 11.2.1. Система мокрой очистки на НПЗ в Техасе

устройство утилизации теплоты, система также рассчитана и на его поступление непосредственно из регенератора, выходящего оттуда при температуре регенерации. Сама оросительная колонна представляет собой открытую башню с несколькими уровнями разбрызгивающих форсунок. На каждом уровне в зависимости от диаметра абсорбера располагается одна или несколько форсунок. Конструкция колонны исключает ее закивание или закупоривание в случае нарушения нормального хода процесса. Есть множество примеров, когда конструкция колонны справлялась с более чем 100 т катализатора за очень короткий промежуток времени. Вид оросительной колонны показан на рис. 11.2.3.

Крупные частицы улавливаются в оросительной колонне жидкостью, разбрызгиваемой форсунками. Для снижения содержания  $\text{SO}_2$  в жидкость, циркулирующую в абсорбере, добавляют реагент, обычно каустическую соду. Если применяется каустическая сода, то  $\text{SO}_2$  реагирует с ней с образованием сульфита натрия, часть которого окисляется до сульфата. Обе эти соли переходят в раствор.

Как для охлаждения, так и для орошения применяются форсунки типа *LAB-G* компании *LAB. S. A.* Они имеют уникальную конструкцию и являются важным элементом системы. Форсунки устойчивы к закупорке, изготовлены из износ- и коррозионно-



**Рис. 11.2.2.** Скруббер «Вентури» на НПЗ на побережье Мексиканского залива

стойкого материала и способны работать с высококонцентрированными суспензиями. В отличие от большинства других конструкций, они имеют широкий проходной канал, защищены от забивания и предназначены для работы при низком давлении; оба этих фактора способствуют продлению срока их службы. Как говорилось выше, разбрызгиваемой из них жидкостью улавливаются крупные частицы. Они также разбрызгивают раствор реагента, снижающего выбросы  $\text{SO}_2$ . Форсунки создают сравнительно крупные капли воды, что исключает образование тумана и необходимость туманоуловителей, подверженных забиванию. Эта особенность системы уникальна, поскольку для других систем очистки, форсунки которых образуют очень мелкие капли воды, необходимы туманоуловители. Последние склонны быстро забиваться при наличии катализаторной пыли. Форсунка показана на рис. 11.2.4; на рис. 11.2.5 изображена та же форсунка, разбрызгивающая жидкость.

После выхода из оросительной колонны насыщенные газы поступают в фильтрующие модули, где улавливаются мелкие частицы. Это достигается путем насыщения, конденсации и фильтрования. При входе газ несколько ускоряется, что вызывает изменение его энергии, и при адиабатическом расширении наступает состояние перенасыщения.

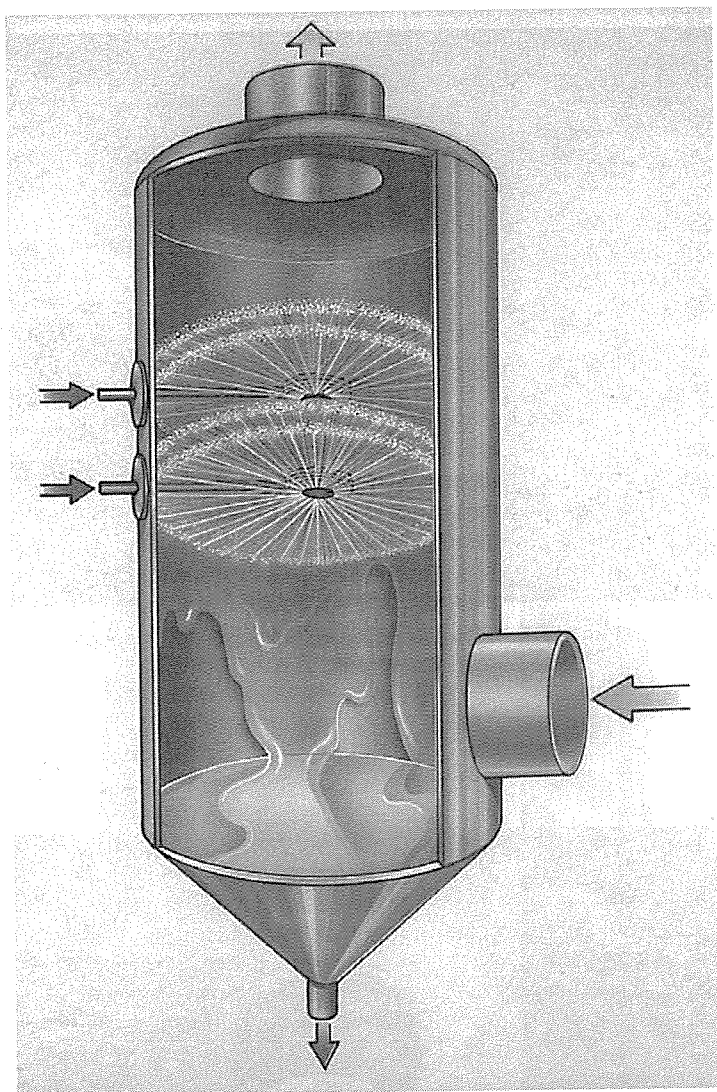
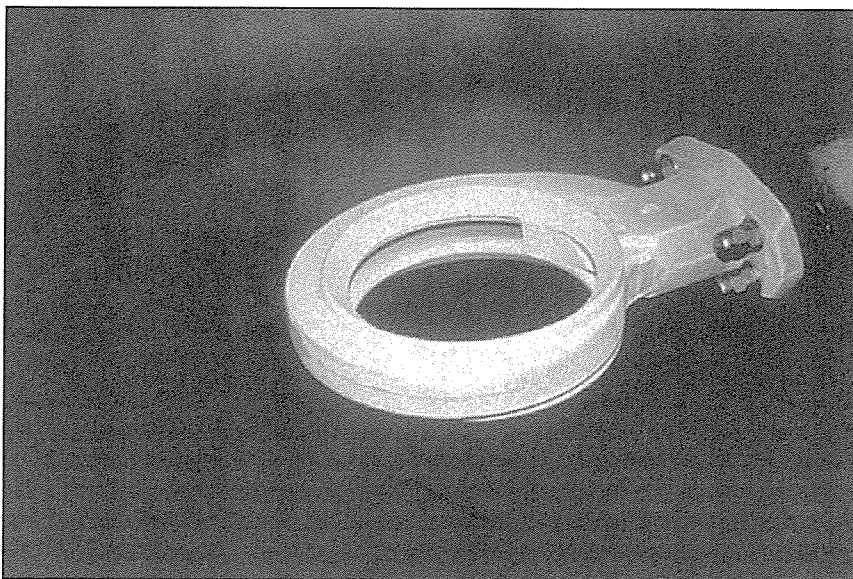
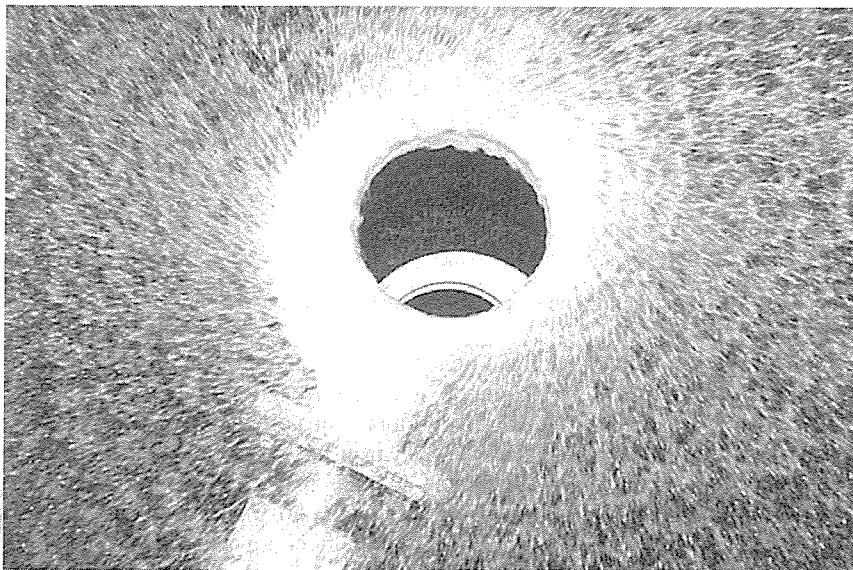


Рис. 11.2.3. Абсорбер и оросительная колонна скруббера «Вентури»

На мелких твердых частицах и каплях кислотного тумана происходит конденсация. Это вызывает сильное увеличение их размеров, что значительно уменьшает сложность удаления и сокращает количество необходимой для этого энергии. Форсунка *LAB-F*, расположенная в основании фильтрующего модуля и разбрызгивающая жидкость вверх, обеспечивает сбор твердых частиц и капель тумана. Это устройство обладает уникальной способностью улавливать твердые частицы и кислотный туман при очень низком перепаде давлений и отсутствии внутренних узлов, способных изнашиваться и вызывать внеплановые остановки. Оно также малочувствительно к колебаниям скорости потока газа. Фильтрующий модуль показан на рис. 11.2.6.

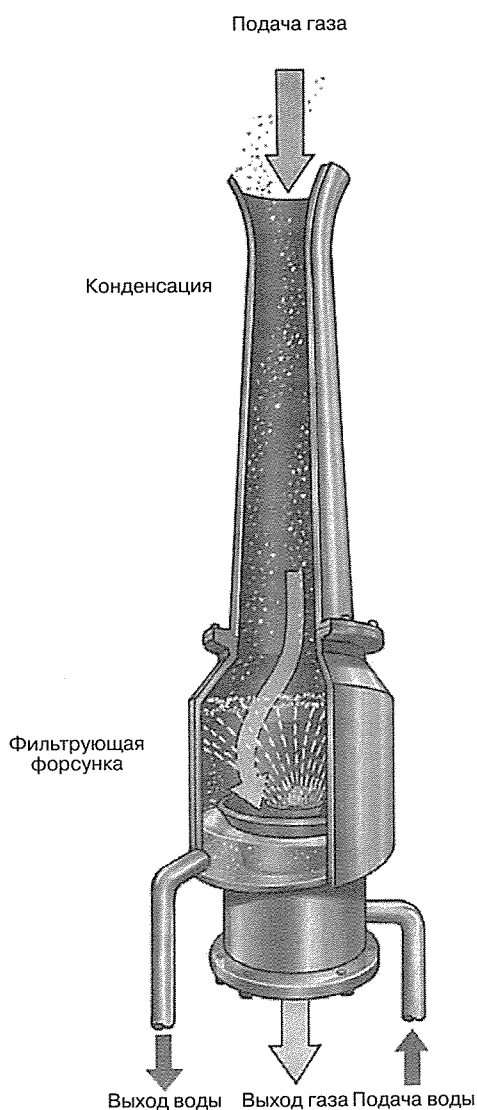
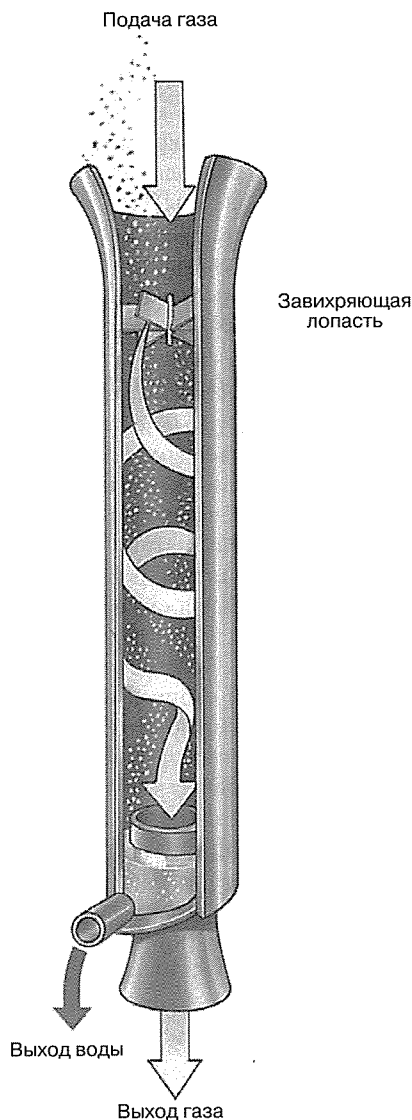


**Рис. 11.2.4.** Разбрызгивающая форсунка абсорбера



**Рис. 11.2.5.** Форсунка абсорбера, разбрызгивающая жидкость

Затем для удаления капель жидкости дымовой газ пропускается через каплеуловитель. Это открытая конструкция с неподвижными лопастями, завихряющими поток газа. При спиральном движении газа вниз по каплеуловителю центробежные силы отбрасывают капли жидкости к стенкам, отделяя их от потока газа. Устройство создает очень низкий перепад давлений и не содержит внутренних узлов, которые могут забиваться и вызывать сбой в работе установки крекинга. Каплеуловитель показан на рис. 11.2.7.

**Рис. 11.2.6.** Фильтрующий модуль**Рис. 11.2.7.** Каплеуловитель



## ВАРИАНТЫ КОМПОНОВКИ СИСТЕМЫ МОКРОЙ ОЧИСТКИ

Одна из сильных сторон системы мокрой очистки модульной конструкции — это то, что одни и те же модули можно скомпоновать различными способами исходя из конкретных требований. Для уменьшения занимаемой площади система может иметь вертикальное исполнение с восходящим потоком газа. К настоящему времени поставлено несколько таких систем.

Для компенсации перепада давлений система может оснащаться струйным эжектором. Такая компоновка системы *Belco* получила название *NPD* (от англ. *No Pressure Drop* — «нулевой перепад давлений»).

Хотя в компоновке *NPD* компании *Belco* применяется такой же эжектор испытанной конструкции, как и в конкурирующих системах, ее главное преимущество — это достижение требуемой эффективности не одним лишь применением эжектора. Эжектор в системах *Belco* располагается после основного модуля влажной очистки (охлаждающе-оросительной колонны). Поэтому к тому времени, когда газ достигает эжектора, он уже очищен от большей части твердых частиц и  $\text{SO}_2$ . Струйный эжектор лишь доочищает и создает необходимую тягу. Такая компоновка обеспечивает большую эффективность, чем другие системы со струйными эжекторами. Размещение эжектора на чистой стороне скруббера существенно снижает его износ и сокращает затраты на обслуживание.

## ПЕРЕРАБОТКА ПРОМЫВНОЙ ВОДЫ СКРУББЕРА

Если в скруббере применяется натриевый реагент, то выходящая из системы промывная вода содержит взвешенные частицы катализатора и растворенные натриевые соли — сульфит ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) и сульфат ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) натрия. Система переработки промывной воды улавливает взвешенные частицы и для снижения химической потребности в кислороде преобразует сульфит натрия в сульфат, чтобы его можно было безопасно удалить.

Для улавливания твердых частиц в системе переработки промывной воды предусмотрены разделительная емкость для отделения взвешенных частиц и фильтр-пресс или обезвоживающие бункеры для концентрирования частиц в фильтрат, который можно легко удалить. Промывная вода из дегазатора поступает в разделительную емкость. Осевшие частицы отбираются снизу в виде пульпы, которая подается в фильтр-пресс или обезвоживающие бункеры, где из нее удаляется избыточная вода. Твердый продукт удаляется, а вода возвращается в разделительную емкость. Поток, отбираемый с верха разделителя, поступает в окислительные колонны.

Окислительная система состоит из колонн, в которых в поток закачивается воздух, окисляющий сульфит натрия до сульфата. После этого поток, не содержащий взвешенных частиц катализатора и имеющий низкий уровень химической потребности в кислороде, может быть переработан в системе очистки сточных вод предприятия или непосредственно сброшен в окружающую среду. На рис. 11.2.8 показана типичная система переработки промывной воды, в которой применяется фильтр-пресс.

## РЕАГЕНТ

Исторически сложилось так, что в большинстве систем мокрой очистки установок *FCC* в качестве реагента применяется каустик ( $\text{NaOH}$ ). Каустик легко доступен, удобен в обращении и не дает твердых побочных продуктов. Такие системы показали высокую эффективность и надежность, непрерывно работая в течение более чем 5 лет и успешно справляясь со всевозможными нештатными ситуациями.



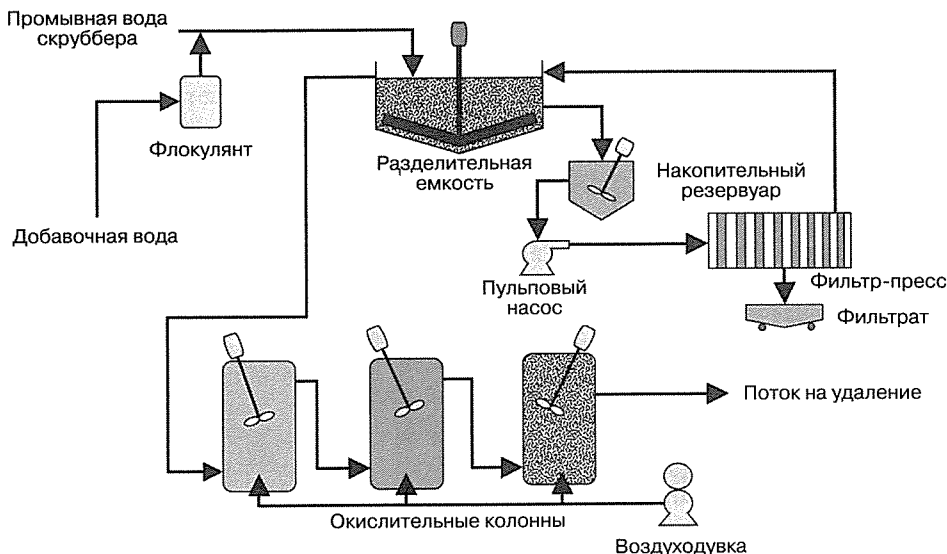


Рис. 11.2.8. Типичная система переработки промывной воды

Из-за роста цен на каустик и необходимости сокращения объема жидких стоков из системы очистки на некоторых предприятиях в качестве реагента применяется кальцинированная сода ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Она поставляется в насыпном виде и подмешивается в жидкость на месте применения. Ее преимущество в том, что она не содержит хлоридов. Хлориды в высокой концентрации разъедают нержавеющую сталь 316L, из которой изготовлен скруббер, поэтому их содержание должно быть ограничено. При отсутствии хлоридов концентрацию растворенных веществ в промывной воде скруббера можно увеличить и тем самым уменьшить объем промывной воды. Это весьма важно для реализации стратегии, направленной на ограничение жидких стоков.

В типичном случае кальцинированная сода поставляется в сухом насыпном виде и пневматически выгружается из грузовика в накопительный бункер. Для смешивания сухой соды с водой и получения содовой суспензии применяется струйная увлажняющая система. Содовую суспензию отбирают из верхней трети емкости и подают в систему мокрой очистки, которая использует некоторую ее часть. Используемое количество контролируется по величине pH промывной воды. Остальная часть содовой суспензии возвращается в емкость хранения. Этим обеспечивается непрерывная циркуляция содовой жидкости. Типичная система подачи кальцинированной соды показана на рис. 11.2.9.

Получают распространение и регенеративные системы мокрой очистки. Для них характерны сравнительно низкие эксплуатационные затраты и отсутствие жидких стоков. В типичной регенеративной системе циркулирует буферная жидкость, реагирующая с  $\text{SO}_2$  дымового газа. Затем насыщенный  $\text{SO}_2$  буфер поступает в регенерационную установку.

Перед этим насыщенный  $\text{SO}_2$  буфер нагревается, проходя через ряд теплообменников. В первом теплообменнике утилизируется теплота регенерированной буферной жидкости, возвращаемой в абсорбер, во втором используется пар. После подогрева буфер подается в двухконтурный испаритель. Испаритель, состоящий из теплообменника, сепаратора и конденсатора, отделяет воду и  $\text{SO}_2$  от буфера. Буфер, очищенный от  $\text{SO}_2$ ,

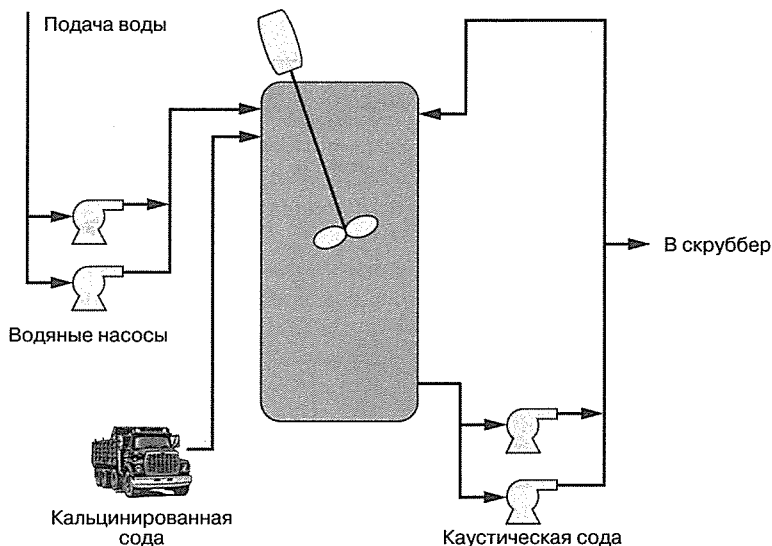


Рис. 11.2.9. Типичная система подачи кальцинированной соды

поступает в смесительную емкость, а испаренная вода и  $\text{SO}_2$  подаются в отгонную колонну.

В отгонной колонне газ охлаждается противотоком конденсата из конденсатора. Количество охлаждающего агента, которое необходимо подавать в конденсатор, определяется по температуре обогащенного  $\text{SO}_2$  газа, выходящего из конденсатора. Конденсат с низа отгонной колонны возвращается в емкость смешения буферной жидкости. Газ, не менее чем 90% которого составляет  $\text{SO}_2$ , а оставшуюся часть — водяной пар, подается в перерабатывающую установку. На НПЗ это обычно установка извлечения серы (УИС), преобразующая  $\text{SO}_2$  в элементарную серу.  $\text{SO}_2$ , подаваемый в УИС, способен помочь устранить узкие места в процессе извлечения серы, особенно если он работает в пограничном режиме.

Периодически из испарителя сливается определенный объем концентрированной буферной жидкости вместе с некоторым количеством конденсата. Это делается для поддержания постоянной концентрации фосфата натрия в буфере. Патентованный процесс с помощью ряда фильтров удаляет из этого объема сульфаты. Единственным отходом процесса является фильтрат. Его количество очень невелико и составляет обычно 1–2% от количества улавливаемой серы. Фильтрат удаляется обычными способами, предусмотренными для твердых отходов. Жидкость процесса фильтрации, содержащая буфер, возвращается в емкость смешения буферной жидкости.

В емкость смешения добавляется небольшое количество буферной жидкости для восполнения потерь в процессе, обычно составляющих менее 2%. Регенерированный буфер возвращается в абсорбер для улавливания  $\text{SO}_2$  из дымового газа.

Известковые системы очистки, распространенные вне нефтеперерабатывающих предприятий, мало подходят для контроля выбросов установок FCC. Это обусловлено следующими причинами. Во-первых, из-за образования отложений известковые системы необходимо каждые 2 года или чаще останавливать для очистки. Такая периодич-

ность не сочетается с циклом работы установки крекинга, составляющим 3–5 лет. Далее, известковые системы требуют многочисленного оборудования, что связано с большими затратами на обслуживание и оплату труда. и наконец, в виде побочного продукта производится сравнительно большое количество гипса, удаление которого создает еще одну проблему.

## ВЫБОР ЭКОНОМИЧЕСКИ ЭФФЕКТИВНЫХ РЕАГЕНТОВ

Для иллюстрации влияния различных вариантов системы мокрой очистки на экономические показатели была выбрана установка FCC средней производительности (30 000 барр./сут) с высоким (1800 г/т) содержанием  $\text{SO}_2$  в дымовом газе. В базовом случае применяются каустик (NaOH) в качестве реагента, а также описанные выше системы мокрой очистки и переработки промывной воды. В целях сравнения различных вариантов уровень капитальных затрат для базового случая принят равным 1. Остальные случаи сравниваются с базовым по капитальным затратам и их относительной разности.

Весьма важным фактором сравнения являются также эксплуатационные затраты. Оценивалось несколько составляющих эксплуатационных затрат, в том числе реагенты (в долл./т) (каустик — 300, кальцинированная сода — 150, фосфорная кислота — 890), электроэнергия (0,05 долл. за кВт·ч), добавочная вода (0,02 долл./м<sup>3</sup>), удаление жидких отходов (0,04 долл./м<sup>3</sup>), пар (0,57 долл./т), удаление твердых отходов (44 долл./т) и затраты на эксплуатацию и обслуживание в размере 2% в год от капитальных затрат. Уровень эксплуатационных затрат для базового случая очистки каустиком принят равным 1. Распределение эксплуатационных затрат по различным составляющим показано на рис. 11.2.10. Как видно, их подавляющую часть составляют расходы на химреагент. Затраты на электроэнергию, эксплуатацию и обслуживание сравнительно невелики, а остальные расходы составляют крайне незначительную часть от суммарных эксплуатационных затрат.

Как показывает рис. 11.2.11, капитальные затраты по мере добавления дополнительного оборудования растут. Так как система очистки кальцинированной содой требует мало дополнительного оборудования, капитальные затраты на нее лишь незначительно

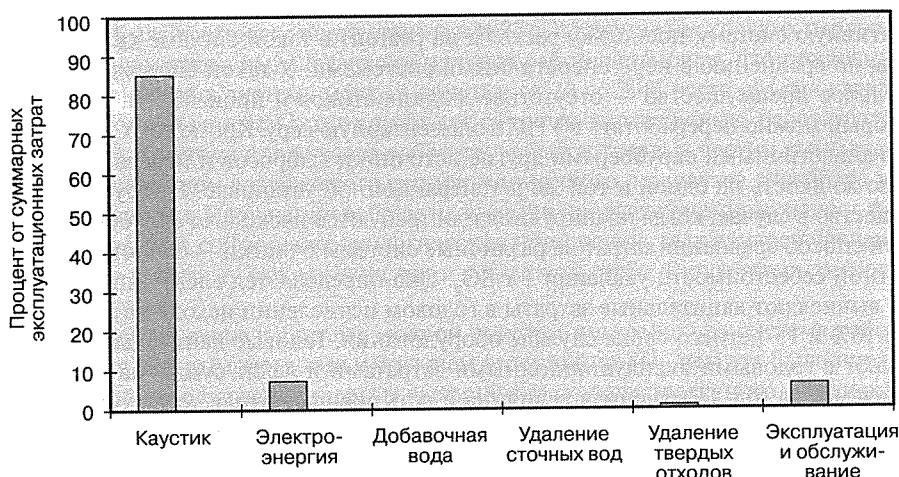
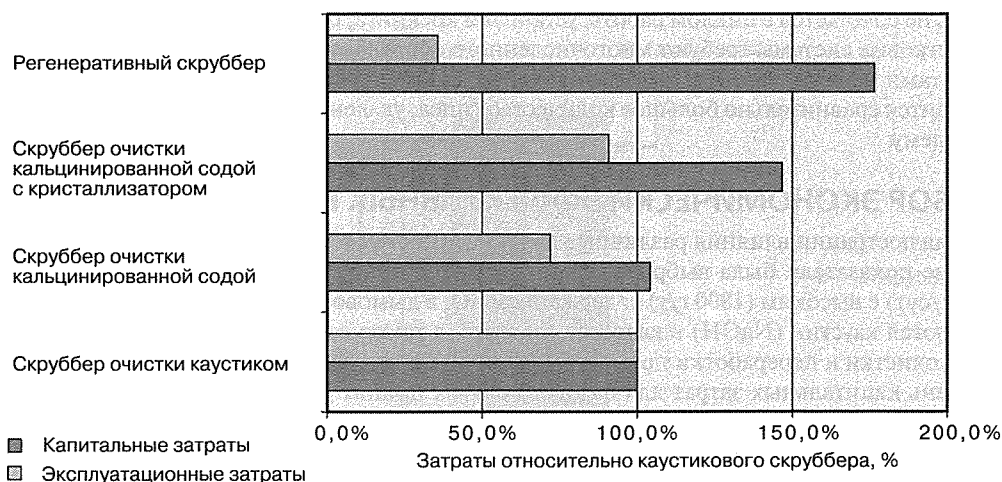


Рис. 11.2.10. Распределение затрат на эксплуатацию системы мокрой очистки по различным составляющим



**Рис. 11.2.11.** Сравнение капитальных и эксплуатационных затрат для различных вариантов системы мокрой очистки

превышают расходы на базовую систему. Скруббер очистки кальцинированной содой с кристаллизатором обходится гораздо дороже, главным образом из-за высокой стоимости кристаллизатора, и наконец, выше всего капитальные затраты на регенеративную систему, в основном из-за дополнительных затрат на регенерационную установку.

Сильно различаются и эксплуатационные затраты. Самые значительные из них приходятся на систему очистки каустиком, что продиктовано высокой стоимостью реагента. Существенно ниже затраты на систему очистки кальцинированной содой, так как сода обходится вдвое дешевле каустика. Затраты на систему очистки кальцинированной содой с кристаллизатором близки к расходам на содержание системы очистки каустиком главным образом из-за потребности в паре и дополнительной электроэнергии. Однако этот вариант имеет дополнительное преимущество в виде отсутствия жидких стоков, что может быть очень важно в некоторых ситуациях, и наконец, ниже всего затраты на регенеративную систему, поскольку расходы на реагент в такой системе крайне незначительны по сравнению с нерегенеративными системами. У такой системы есть и дополнительное преимущество — отсутствие жидких стоков и производство побочного  $\text{SO}_2$ , который можно переработать в УИС в элементарную серу. Кроме того, можно оборудовать аналогичными скрубберами другие источники выбросов и перерабатывать их буферную жидкость на одной и той же регенерационной установке. Это существенное преимущество в случае, когда планируются или требуются несколько скрубберов.

Другой способ сравнения затрат на различные системы очистки — сопоставление эквивалентной себестоимости удаления 1 т  $\text{SO}_2$ . Она определяется следующим образом. Вначале вычисляют капитальные затраты в годовом исчислении исходя из процентной ставки в 10% и 15-летнего срока службы оборудования. Годовые капитальные затраты складывают с годовыми эксплуатационными затратами и делят сумму на количество  $\text{SO}_2$ , удаляемое за год. Полученная величина и есть эквивалентная себестоимость удаления 1 т  $\text{SO}_2$ . Эквивалентная себестоимость для рассматриваемых четырех вариантов показана на рис. 11.2.12.

Эквивалентная себестоимость наиболее велика для системы очистки кальцинированной содой с кристаллизатором и наименее — для регенеративной системы очистки.

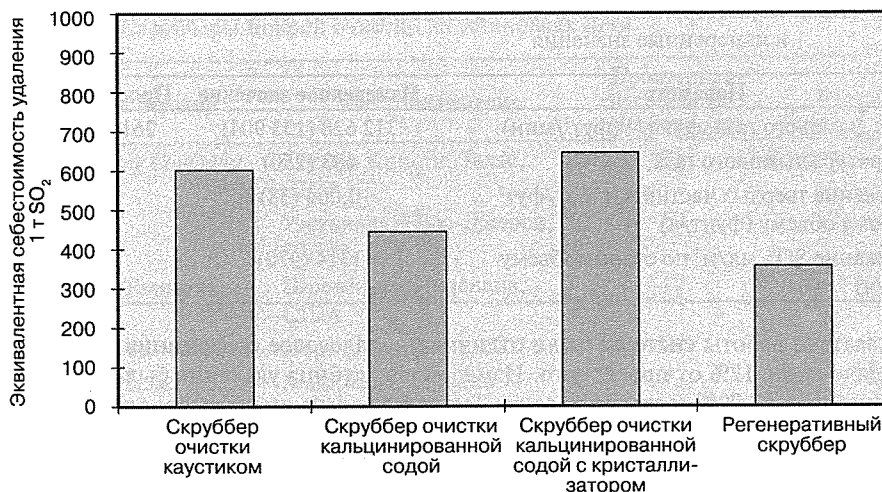


Рис. 11.2.12. Сравнение эквивалентной себестоимости очистки для различных систем

## УРОВЕНЬ ВЫБРОСОВ, ДОСТИЖИМЫЙ НА СОВРЕМЕННЫХ СИСТЕМАХ ОЧИСТКИ

Для демонстрации примера достижимых показателей рассматривается современная система мокрой очистки, сооруженная на новой установке каталитического крекинга остатков *RFCC* с проектной пропускной способностью 10 500 барр./сут. Эта установка рассчитана на переработку широкого ассортимента остаточного сырья. Регенератор установки имеет две ступени внутренних циклонов. После регенератора установлен котел-утилизатор для уменьшения выбросов CO. В соответствии с НВНИ установка оборудована скруббером мокрой очистки для снижения выбросов твердых частиц и SO<sub>2</sub>.

Система была введена в эксплуатацию в 1997 г. В течение нескольких первых месяцев работы неоднократно нарушалась нормальная работа установки, что приводило к уносу из регенератора в систему мокрой очистки от 20 до 30% всего объема катализатора. Скруббер мокрой очистки легко справился со всеми этими сбоями. Работа скруббера не прерывалась. Система продолжала работать; избыток твердых частиц вымывался из системы переливанием содержимого рециркуляционного резервуара скруббера в емкость осаждения частиц. Нарушения работы не вызвали преждевременного износа форсунок.

Чтобы показать соблюдение экологических нормативов, был измерен уровень выбросов на входе в систему мокрой очистки и в дымовой трубе. Результаты измерений были очень хорошими.

Измерение на входе в систему мокрой очистки показало, что система работала при большем расходе дымового газа и большем содержании SO<sub>2</sub>, чем это было предусмотрено по проекту, а содержание твердых частиц было меньше проектного. Массовый расход газа превышал проектный примерно на 20%. Массовое содержание SO<sub>2</sub> было в 3,1 раза выше проектного. Массовое содержание твердых частиц составляло около 50% от проектного. Средние результаты измерений на входе в систему в сравнении с проектными значениями показаны в табл. 11.2.2.

**Таблица 11.2.2.** Параметры дымового газа на входе в систему мокрой очистки: проектные и измеренные значения

Параметр	Измеренное значение	Проектное значение
Расход дымового газа, фунт/ч (фут <sup>3</sup> /мин)	312 628 (133 904)	261 886 (106 644)
Температура дымового газа, °F (°C)	483 (250)	550 (288)
Содержание твердых частиц в н. у., г/фут <sup>3</sup> по сухому объему (фунт/ч)	0,064 (38)	0,178 (76)
Содержание SO <sub>2</sub> , мл/м <sup>3</sup> по сухому объему (фунт/ч)	1314 (970)	626 (313)

Показатели работы системы были отличными. Массовое содержание SO<sub>2</sub> на выходе составляло лишь 12% от проектного. Измеренная глубина удаления была равна 99,92% по сравнению с 97,90% согласно проекту. Также был очень низок выброс твердых частиц. Массовое содержание твердых частиц на выходе составило 24% от проектного, измеренная глубина удаления — 92,24% по сравнению с 83,70% по проекту. Итоговые данные измерений на выходе в сравнении с проектными значениями показаны в табл. 11.2.3.

**Таблица 11.2.3.** Выбросы из системы мокрой очистки: проектные и измеренные значения

Параметр	Измеренное значение	Проектное значение
Выброс твердых частиц в н. у., г/фут <sup>3</sup> по сухому объему (фунт/ч)	0,0047 (2,95)	0,029 (12,39)
глубина удаления, %	92,24	83,70
Выброс SO <sub>2</sub> , мл/м <sup>3</sup> по сухому объему (фунт/ч)	1,0 (0,79)	13,1 (6,55)
глубина удаления, %	99,92	97,90

## ОПЫТ ЭКСПЛУАТАЦИИ

К настоящему времени скруббер мокрой очистки установлен на 25 установках RFCC с суммарной пропускной способностью более 1 млн барр./сут. Надежность, удобство в эксплуатации, износостойкость и отличные показатели работы скрубберов мокрой очистки явились причиной их выбора для обслуживания этих установок на многих НПЗ. Кроме того, еще свыше 200 систем мокрой очистки обслуживают другие процессы. В табл. 11.2.4 перечислены все промышленные скрубберы «Вентури» по состоянию на октябрь 2002 г.

Так как снижение уровня выбросов не теряет своей актуальности, мокрая очистка будет оставаться в центре внимания нефтеперерабатывающих предприятий как способ, удовлетворяющий текущие и будущие потребности и предоставляющий максимальную гибкость в производстве и выборе сырья. При выборе предпочтительных поставщиков упор будет делаться на опыт эксплуатации, надежность системы, качество работы и способность системы неизменно обеспечивать соблюдение современных норм выбросов, сохраняя при этом резерв для удовлетворения будущих потребностей без капитальной реконструкции. Модульная конструкция, такая как скруббер «Вентури», более чем отвечающая всем существующим запросам производства и, сверх того, легко поддающаяся модификациям для удовлетворения растущих экологических требований, дает большое преимущество предприятиям, стремящимся предугадать будущие экологические потребности.

Таблица 11.2.4. Скрубберы мокрой очистки на установках RFCC

Компания-оператор	Местоположение	Пропускная способность*, тыс. барр./сут	Реагент
1. <i>Valero Refining Company</i>	Корпус Кристи, Техас, США	85	Каустик
2. <i>Coastal</i>	Уэствилль, Нью-Джерси, США	50	То же
3. <i>Quakerstate/Pennzoil</i>	Шреверпорт, Луизиана, США	10	»
4. <i>Orion/TransAmerica</i>	Норко, Луизиана, США	100	»
5. <i>Formosa Petrochemical-1</i>	Май-Льяо, Тайвань	73	Каустик/MgO
6. <i>Formosa Petrochemical-2</i>	Май-Льяо, Тайвань	73	То же
7. <i>Essar Oil Limited</i>	Вадинар, Индия	59	Известь/каустик
8. <i>Indian Oil Corp. Limited</i>	Халдия, Индия	14	Каустик
9. <i>Motiva</i>	Порт-Артур, Техас, США	83	То же
10. <i>Irving Oil Limited</i>	Сент-Джон, Нью-Брансуик, Канада	70	»
11. <i>Marathon Ashland Pet. LLC</i>	Робинсон, Иллинойс, США	48	Кальцинированная сода
12. <i>Indian Oil Corp. Limited</i>	Барауни, Индия	26,5	Каустик
13. <i>National Oil Distribution Co.</i>	Мессайид, Катар	30	То же
14. <i>Valero Refining Company</i>	Тексас-Сити, Техас, США	60	»
15. <i>TOSCO Refining Company</i>	Ферндейл, Вашингтон, США	30	»
16. <i>HPCL</i>	Висакх, Индия	20	»
17. <i>Indian Oil Corp. Limited</i>	Гуджарат, Индия (новая установка RFCC)	60	»
18. <i>Indian Oil Corp. Limited</i>	Гуджарат, Индия (существующая установка RFCC)	30	»
19. <i>Marathon Ashland Pet. LLC</i>	Тексас-Сити, Техас, США	43	»
20. <i>AGIP</i>	Санназаро, Италия	34	LABSORB
21. <i>Premcor</i>	Хартфорд, Иллинойс, США	30	Каустик
22. <i>Confidential Client</i>	Европа	30	То же
23. <i>Shell Oil</i>	Дир-Парк, Техас, США	67,5	»
24. <i>Lion Oil</i>	Эльдорадо, Аризона, США	20	»
25. <i>Valero Refining Company</i>	Полсборо, Нью-Джерси, США	65	»

\* Суммарная пропускная способность установок RFCC, обслуживаемых скрубберами «Вентури», по состоянию на октябрь 2002 г. составила 1 212 000 барр./сут.

# Глава 11.3

## ПРОЦЕСС *MEROX* КОМПАНИИ *UOP*

Г. А. Дзиабис  
*UOP LLC*  
*Des Plaines, Illinois*

### ВВЕДЕНИЕ

*Merox* — эффективный и экономичный каталитический процесс, разработанный компанией *UOP* для химической обработки нефтяных фракций в целях удаления из них серы, присутствующей в виде меркаптанов (экстракция), или непосредственного превращения меркаптановой серы в вызывающие меньше проблем дисульфиды (демеркаптанизация). Процесс применяется для жидкофазной обработки СНГ, природных газоконденсатных жидкостей, бензиновых, керосиновых фракций, авиационных, дизельных и котельных топлив. В сочетании с обычными процессами предварительной очистки и доочистки его можно также применять для демеркаптанизации природных, нефтезаводских и синтетических газов.

Процесс *Merox* используется, как правило, в следующих целях:

- для улучшения чувствительности легких бензинов к тетраэтилсвинцу (экстракция);
- улучшения чувствительности бензинов к ингибиторам окисления, вводимым для предотвращения образования смол при хранении (экстракция и демеркаптанизация);
- устранения неприятного запаха продуктов (экстракция и/или демеркаптанизация);
- снижения содержания меркаптанов в продуктах в соответствии с техническими условиями, требующими негативной докторской пробы или низкого содержания меркаптанов (демеркаптанизация);
- снижения содержания серы в СНГ и бензиновых фракциях в соответствии с техническими условиями (экстракция);
- снижения содержания серы в олефинах  $C_3-C_4$  газов коксования или *FCC* с целью экономии кислоты в процессах алкилирования, использующих олефины как сырьё, или с целью защиты чувствительных к сере катализаторов различных процессов химического синтеза (экстракция).

### ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА

Процесс *Merox* предназначен для экстракции и превращения меркаптанов при обычных нефтезаводских температурах и давлениях. В зависимости от решаемой задачи осуществляется экстракция или демеркаптанизация либо и то, и другое. Процесс основан на способности металлоорганических катализаторов промотировать в щелочной среде окисление меркаптанов до дисульфидов с применением воздуха в качестве источника кислорода. Рабочее давление при обработке легких углеводородов поддерживается несколько выше давления насыщения, чтобы обеспечить протекание процесса в жидкой фазе; для тяжелых углеводородов рабочее давление обычно устанавливается таким, чтобы в реакционной секции воздух оставался в растворенном состоянии. Газы обычно обрабатывают при их преобладающих давлениях.



## Экстракция

Низкомолекулярные меркаптаны растворимы в растворе каустической соды. Поэтому процесс *Merox* можно применять для снижения содержания серы в легких газах, СНГ и легких бензиновых фракциях путем извлечения из них меркаптанов. Глубина снижения содержания серы, достижимая на экстракционной установке (рис. 11.3.1), напрямую зависит от содержания экстрагируемых меркаптанов в сырье.

На установки извлечения меркаптанов свежее сырьё подается в экстракционную колонну, где происходит улавливание меркаптанов противоточным потоком раствора каустика. Обработанный продукт, отбираемый сверху колонны, направляется в хранилище или на дальнейшую переработку.

Насыщенный меркаптанами и содержащий катализатор *Merox* раствор каустика, отбираемый с низа экстракционной колонны, проходит через паровой подогреватель, поддерживающий его температуру на приемлемом для окислителя уровне, и поступает в секцию регенерации. В раствор нагнетается воздух, и полученная смесь поднимается вверх по колонне окислителя, где происходит восстановление каустика путем превращения меркаптанов в дисульфиды. Поток окислителя поступает в сепаратор дисульфида, в котором происходит разделение раствора каустика, отработанного воздуха и дисульфидного масла. Отработанный воздух стравливают в безопасное место, а дисульфидное масло отстаивают и направляют на утилизацию. Его можно, например, вводить в сырьё для установок гидроочистки или сбывать как специальный продукт. Регенерированный раствор каустика возвращают в экстракционную колонну. Для поддержания требуемой активности в раствор периодически добавляют небольшое количество катализатора *Merox*.

## Демеркаптанизация

На установках демеркаптанизации меркаптаны прямо преобразуются в дисульфиды, которые остаются в продукте; общее содержание серы в обработанном продукте не снижается.

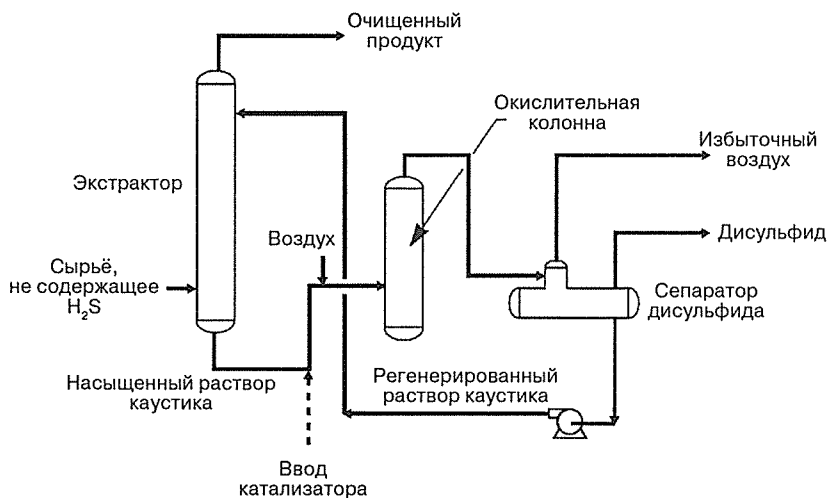


Рис. 11.3.1. Установка *Merox* для извлечения меркаптанов

Демеркаптанизацию можно осуществлять следующими способами:

- обработкой в неподвижном слое с периодической циркуляцией раствора каустика;
- обработкой в неподвижном слое с непрерывной подачей небольших количеств раствора каустика (вариант *Minalk*);
- обработкой бензина и керосина без применения каустика;
- жидкостной демеркаптанизацией.

**Демеркаптанизация в неподвижном слое (обычный процесс).** Демеркаптанизация в неподвижном слое (рис. 11.3.2) обычно применяется к прямогонным или термически крекированным продуктам с конечной температурой кипения около 248 °F (120 °C). Высокомолекулярные и сильно разветвленные меркаптаны, сопутствующие такому высококипящему сырью, слабо растворимы в растворе каустика и труднее поддаются демеркаптанизации. Превращение меркаптанов этого типа в дисульфиды облегчается применением реактора с неподвижным слоем.

Реактор содержит слой специально подобранного активированного угля, пропитанного недиспергируемым катализатором *Mercox* и смачиваемого раствором каустика. В углеводородный газ перед его поступлением в реактор вводится воздух. При прохождении смеси через слой катализатора меркаптаны сырья окисляются до дисульфидов. Поток из реактора поступает в отстойник для разделения раствора каустика и обработанных углеводородов. Отстойник выполняет также роль емкости для раствора каустика. Отделенный раствор периодически подается на вход в реактор, чтобы поддерживать слой в смоченном состоянии. Частота циркуляции раствора каустика через слой зависит от обрабатываемости сырья и активности катализатора.

Этот вариант процесса нашел важное применение при производстве керосинов и авиационных топлив. На установке *Mercox* с неподвижным слоем демеркаптанизацию авиационных топлив и керосинов можно осуществлять по несравненно более низкой себестоимости, чем в простейшей из установок гидроочистки. Базовый процесс тот же самый, что и описанный выше. Однако вследствие особых требований к качеству топлива при любом процессе химической демеркаптанизации требуются определенные предварительная и заключительная обработка.

**Демеркаптанизация в неподвижном слое (вариант *Minalk*).** Этот вариант процесса *Mercox* применяют к сырью, сравнительно легко поддающемуся демеркаптанизации, такому как легкие прямогонные бензиновые фракции и бензины каталитических процессов. Он обеспечивает столь же высокую эффективность, как и обычный процесс демеркаптанизации в неподвижном слое, но при меньшем количестве оборудования и более низких капитальных и эксплуатационных затратах.

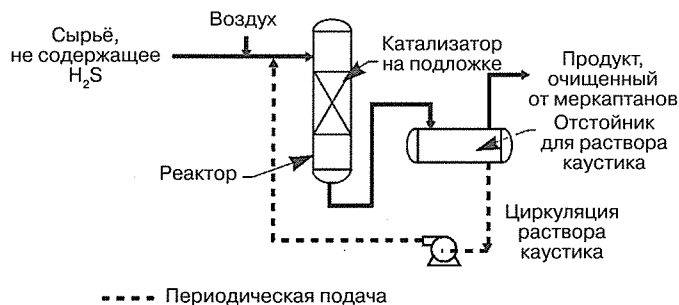
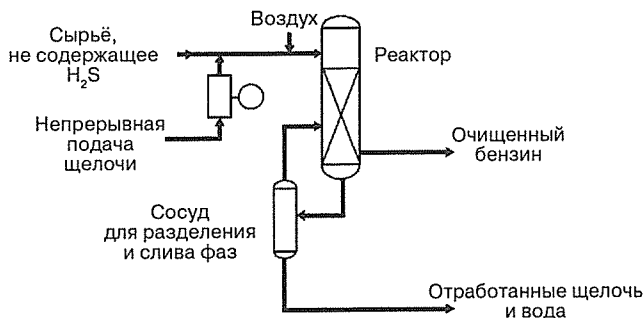


Рис. 11.3.2. Установка демеркаптанизации в неподвижном слое

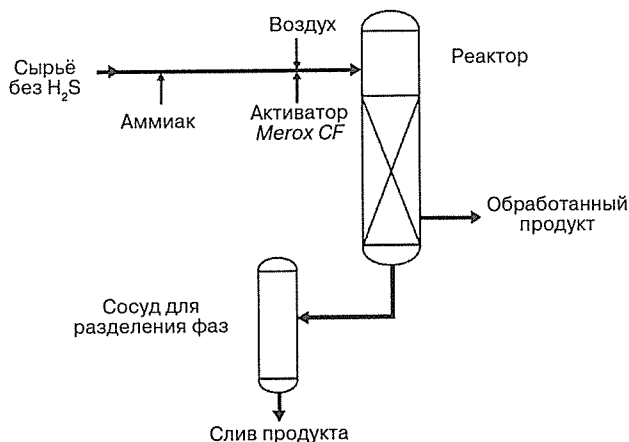


**Рис. 11.3.3.** Установка демеркаптаннизации в неподвижном слое с непрерывной подачей минимальных количеств раствора каустика

Процесс *Merox Minalk* (рис. 11.3.3) основан на непрерывной, контролируемой инъекции небольших объемов сравнительно слабого щелочного раствора, в отличие от обильного периодического насыщения слоя катализатора щелочью, как в обычном процессе демеркаптаннизации в неподвижном слое. Скорость подачи достаточна для обеспечения щелочности, необходимой для того, чтобы меркаптаны окислялись до дисульфидов, не вступая в реакцию пероксидирования, которая начинается при недостаточном количестве щелочи.

**Вариант процесса *Merox* без применения каустика.** Иной вариант процесса семейства *Merox* — процесс демеркаптаннизации бензина и керосина без применения каустика (рис. 11.3.4 и 11.3.5). В этой технологической разработке применяются те же основные принципы каталитического превращения меркаптанов в дисульфиды, которые затем остаются в обработанном углеводородном продукте.

Каталитическая система процесса состоит из неподвижного слоя предварительно пропитанного катализатора *Merox* № 21 для бензина, катализатора *Merox* № 31 для керосина и жидкого активатора *Merox CF* (от англ. *CF* — *Caustic Free*). В реакторе создается активная, избирательно действующая и устойчивая среда. Высокая активность позволяет использовать для создания требуемой щелочности слабое основание — аммиак.



**Рис. 11.3.4.** Процесс демеркаптаннизации бензина без применения каустика

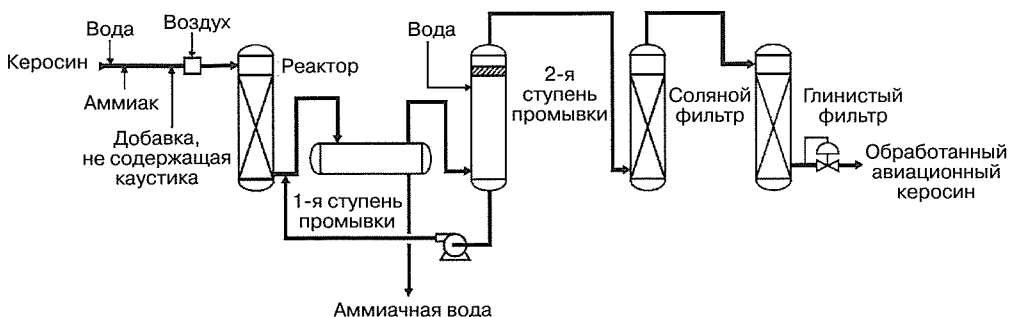


Рис. 11.3.5. Процесс демеркаптанизации авиационного керосина без применения каустика

Каустик (NaOH) не нужен, поэтому отпадает необходимость в затратах на свежую щелочь и на переработку и удаление отработанной.

Фактическая конструкция бесщелочной установки *Merox* зависит от того, что обрабатывается — бензин или керосин. Секция реактора в целом аналогична реакторам вышеупомянутых установок с неподвижным слоем — обычной и *Minalk*. Разница заключается в том, что применяется другой катализатор, добавлено оборудование для непрерывного введения активатора *Merox CF* и что устройства для введения раствора каустика заменены устройствами для введения безводного аммиака или его водного раствора. При производстве керосина или авиационного топлива используется модифицированная заключительная система промывки водой, не допускающая перехода аммиака в конечный продукт. Другое оборудование заключительной обработки при производстве авиационного топлива остается без изменений.

**Жидкостная демеркаптанизация.** Вариант жидкостной демеркаптанизации (рис. 11.3.6) в настоящее время на новых установках, как правило, не применяется, так как НПЗ переходят на более активные системы неподвижного слоя. В смесительной колонне одновременно контактируют воздух, углеводородное сырьё и водный раствор каустической соды, в результате чего меркаптаны превращаются в дисульфиды. Поток эфлюента из смесительной колонны подается в отстойник, откуда обработанный углеводородный продукт направляется на дальнейшую переработку. Отделенный раствор каустика возвращается в смесительную колонну. Для поддержания каталитической активности периодически добавляется небольшое количество катализатора *Merox*.

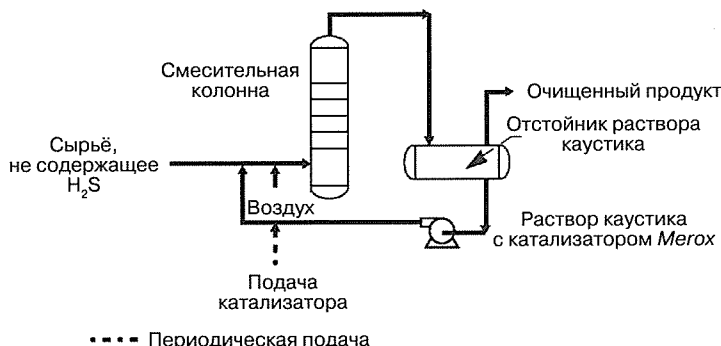


Рис. 11.3.6. Установка *Merox* для жидкостной демеркаптанизации

Жидкостную демеркаптанизацию применяют к прямогонным легким фракциям и бензинам термического крекинга, а также к компонентам с КК до 248 °F (120 °C). Меркаптаны бензиновых фракций *FCC* легче поддаются окислению, чем меркаптаны легких прямогонных или бензиновых фракций термических процессов; по этой причине жидкостная демеркаптанизация успешно применялась к каталитическим бензинам с КК до 446 °F (230 °C).

Применение процесса *Merox* для обработки различных углеводородов кратко обобщено в табл. 11.3.1.

Таблица 11.3.1. Применения процесса *Merox*

Тип углеводородов	Тип процесса <i>Merox</i>
Газ	Экстракция
СНГ	Экстракция
Природные газоконденсаты	Экстракция, экстракция с демеркаптанизацией
Легкие бензиновые фракции	Экстракция, жидкостная демеркаптанизация, демеркаптанизация <i>Minalk</i> , бескаустиковая демеркаптанизация
Промежуточные и тяжелые бензиновые фракции	Жидкостная демеркаптанизация Бескаустиковая демеркаптанизация
Широкие бензиновые фракции	Экстракция с демеркаптанизацией, демеркаптанизация <i>Minalk</i> , демеркаптанизация в неподвижном слое, бескаустиковая демеркаптанизация
Керосин и авиационное топливо	Демеркаптанизация в неподвижном слое Бескаустиковая демеркаптанизация
Дизельное топливо	Демеркаптанизация в неподвижном слое

### Достоинства процесса *Merox*

Ниже перечислены преимущества процесса *Merox* перед другими.

**Низкие эксплуатационные и капитальные затраты.** Так как процесс протекает в некоррозионной среде, нет необходимости в особых сплавах или других специальных материалах, что снижает капитальные затраты. Во многих случаях капиталовложения практически не требуются, так как существующее оборудование можно легко переделать под процесс *Merox*.

**Удобство эксплуатации.** Установки *Merox* чрезвычайно удобны в эксплуатации; как правило, единственное, что требуется для адаптации к изменениям скорости подачи сырья или содержания меркаптанов, — это регулировка скорости подачи воздуха. Трудовые затраты на эксплуатацию минимальны.

**Надежность.** Процесс *Merox* широко используется в нефтеперерабатывающей промышленности: в эксплуатацию введено множество установок всех типов (экстракция, жидкостная демеркаптанизация и демеркаптанизация в неподвижном слое). На начало 2002 г. лицензировано свыше 1700 установок *Merox*.

**Минимальный расход химреагентов.** Связывание каустика атмосферным  $\text{CO}_2$ , высокая кислотность сырья и накапливание примесей — единственные причины того, что время от времени требуется пополнять запас каустика в системе.

**Способность давать продукты, отвечающие требованиям.** Не происходит ни ухудшения продукта из-за побочных реакций, ни перехода в него нежелательных компонентов.

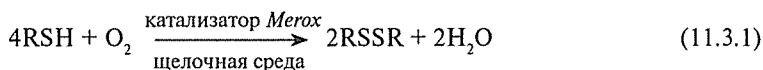
Этот факт особенно важен при обработке авиационного топлива. В процессе *Merox* демеркаптанизация осуществляется в присутствии лишь воздуха, раствора каустической соды и катализатора, который нерастворим в углеводородах и каустиковом растворе и потому не способен оказывать вредное влияние на важные свойства топлива.

**Высокоэффективная конструкция.** Высокая активность катализатора в процессе *Merox* достигается за счет высокой удельной активной поверхности. Плотный контакт сырья, реагентов и катализатора обеспечивает полное превращение меркаптанов. Для создания контакта не используются какие-либо механические смесительные устройства. Современная технология *Merox* не нуждается в непрерывной циркуляции больших объемов раствора каустика, которая увеличивает расход химреагентов и энергоносителей и обостряет проблему уноса химреагентов.

**Высокоактивный катализатор и активаторы.** Для промотирования реакций превращения меркаптанов важны активные и избирательно действующие катализаторы. Для экстракции *UOP* предлагает высокоактивный водорастворимый катализатор *Merox WS*, эффективно регенерирующий раствор каустика. В результате сокращается расход химреагентов и энергоносителей и обеспечивается полное превращение меркаптанов. *UOP* располагает катализаторами и промоторами демеркаптанизации, предоставляющими максимальную гибкость при переработке переменного сырья и дающими возможность выбрать наиболее подходящую каталитическую систему.

## ХИМИЯ ПРОЦЕССА

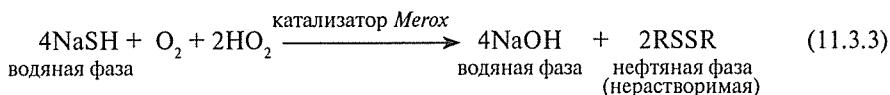
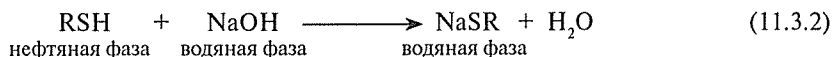
Все варианты процесса *Merox* основаны на способности металлоорганических катализаторов ускорять окисление меркаптанов до дисульфидов при нормальных или близких к ним температурах и давлениях. Кислород поступает из окружающего воздуха. Реакция протекает только в щелочной среде. Базовая суммарная реакция имеет вид



где R — углеводородная цепь, которая может быть прямой, разветвленной, циклической и насыщенной или ненасыщенной.

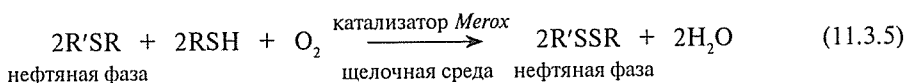
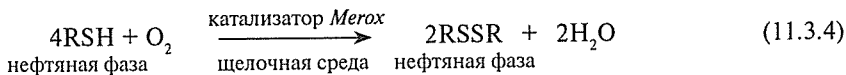
Как известно, реакция окисления меркаптанов происходит всегда, хотя и медленно, когда содержащие их нефтяные фракции подвергаются воздействию атмосферного кислорода. Катализатор *Merox* ускоряет эту реакцию, способствует превращению ее продуктов в дисульфиды и сводит к минимуму нежелательные побочные реакции.

При экстракции, когда меркаптаны жидкого или газообразного сырья хорошо растворимы в щелочном растворе, их окисление происходит в экстрагирующей среде. Таким образом, за стадией экстракции меркаптанов следует стадия окисления экстрагированных меркаптанов:



Согласно этим уравнениям, содержание серы в обработанном продукте снижается соответственно экстрагированному количеству меркаптанов.

В случае демеркаптанизации, когда сырьё содержит трудноизвлекаемые меркаптаны, процесс протекает на месте в щелочной среде в присутствии катализатора *Merox* и кислорода воздуха. Исследования *UOP* показали, что меркаптаны, по меньшей мере функциональная группа тиолов ( $-SH$ ), сначала переходят в щелочную водную фазу (рис. 11.3.7), а затем взаимодействуют там с катализатором. Присутствие кислорода вызывает окисление меркаптаново-катализаторного комплекса с образованием дисульфида и воды. Эта реакция, протекающая на границе раздела нефтяной и водной фаз, лежит в основе демеркаптанизации как в жидкой фазе, так и в неподвижном слое и имеет следующий вид:



Уравнение (11.3.5) соответствует случаю, когда в реакцию могут вступать два различных меркаптана. Нефтяные фракции содержат смесь меркаптанов, так что радикал цепь  $R$  может содержать любое количество атомов углерода, согласующееся с интервалом кипения сырья.

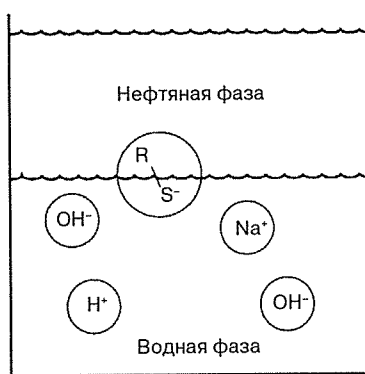


Рис. 11.3.7. Меркаптиды на границе раздела фаз

Так как процесс каталитический, катализатор и каустик по существу не расходуются. Этот факт подтверждается промышленным опытом, свидетельствующим о малом расходе катализатора. Его расход обусловлен главным образом загрязнением определенными веществами и потерями вследствие осуществляемых время от времени продувок и разбавления раствора каустика, из-за чего для поддержания эффективной концентрации приходится добавлять свежий каустик.

## КАЧЕСТВО ПРОДУКТОВ

Единственный показатель качества продукта, применимый к процессу *Merox*, — содержание меркаптановой серы, так как процесс *Merox* сам по себе не оказывает влияния на другие свойства обрабатываемого сырья. Когда процесс применяется для уменьшения меркаптановой серы в газах и легком сырье в режиме экстракции, он уменьшает и общее содержание серы. В случае обработки более тяжелого сырья, требующего работы

Таблица 11.3.2. Требования к качеству сырья и продукции процесса *Merox*

Характеристики	Тип сырья					
	Газы, СНГ, ГКЖ*	ГКЖ, ЛБФ*	ПБФ, ТБФ*	Широкие бензиновые фракции	Авиационные топлива	Керосин
Сырьё:						
меркаптановая сера, г/т	50–10 000	50–2000	50–5000	50–5000	30–1000	30–1000
H <sub>2</sub> S, г/т**	< 10	< 10	< 10	< 10	< 1	< 1
кислое масло, %масс.	—	—	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Продукты:						
меркаптановая сера, г/т	< 5–10	< 5–10	< 5–10	< 5–10	< 10	< 10
суммарная сера в меркаптанах и дисульфидах, г/т	10–20	< 50				

\* СНГ — сжиженный нефтяной газ; ГКЖ — газоконденсатные жидкости; газ — природный, нефтезаводской или синтетический; ЛБФ — легкие бензиновые фракции; ПБФ — промежуточные бензиновые фракции; ТБФ — тяжелые бензиновые фракции.

\*\* После предварительной промывки каустиком до процесса *Merox*, если она осуществляется.



в режиме демеркаптаннизации, единственным показателем качества сырья, на который влияет процесс, будет содержание меркаптановой серы (иногда результаты докторской пробы); общее содержание серы в необработанном и обработанном продуктах при этом будет одинаково.

Обработанные в процессе *Meroh* продукты могут быть готовыми или промежуточными. В первом случае они сразу направляются в резервуары безо всякой дальнейшей переработки; во втором — подмешиваются в готовую продукцию или подвергаются дальнейшей переработке для получения других продуктов.

В табл. 11.3.2 приведены показатели качества обработки различных продуктов в процессе *Meroh*.

## ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ПРОЦЕССА

В табл. 11.3.3 приведен пример экономических показателей в ценах 2002 г. для процесса *Meroh* с пропускной способностью 10 000 барр./сут в различных режимах работы. Капитальные затраты приведены для изготовления и сооружения установки *Meroh* модульной конструкции в пределах границ установки для условий побережья Мексиканского залива по складским ценам поставщика. В эксплуатационные затраты включены расходы на катализатор, химреагенты, энергоносители и оплату труда.

Таблица 11.3.3. Экономические показатели процесса *Meroh*

Продукт	Тип процесса <i>Meroh</i>	Расчетные капитальные затраты, млн долл.	Расчетные эксплуатационные затраты, центов на баррель
СНГ	Экстракция*	1,8	0,4
Бензин	<i>Minalk</i>	0,9	0,3
	Без каустика	0,9	2,5
Керосин	В неподвижном слое	2,1	2,5
	Без каустика	2,1	6,0

\* Включая затраты на оборудование предварительной и заключительной обработки.

Процесс *Meroh* всесторонне подтвердил свою успешность и занял прочное место в промышленности. Его распространенность обусловлена простотой, эффективностью, надежностью, а также низкими капитальными и эксплуатационными затратами. На многих НПЗ имеются две установки *Meroh* или более. Хотя процесс применяется уже почти 45 лет, его технология благодаря непрекращающимся исследованиям не стоит на месте, что гарантирует этому необычайно успешному процессу отличные перспективы.

## СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРОЦЕССА

Первая установка *Meroh* начала работать 20 октября 1958 г. В октябре 1993 г. число работающих установок достигло 1500. Их проектная пропускная способность колеблется от 40 барр./сут в специальных приложениях процесса до 140 000 барр./сут и в сумме превышает 12 млн барр./сут.

В зависимости от типа обрабатываемого сырья количественное соотношение действующих установок *Meroh* будет таким:

- 25% — СНГ и сухие газы;
- 30% — прямгонные бензиновые фракции;
- 30% — бензины каталитического и термического крекинга и полимер-бензины;
- 15% — керосин, авиационные, дизельные и котельные топлива.

## Глава 11.4

# ТЕХНОЛОГИЯ *S ZORB* УДАЛЕНИЯ СЕРЫ ИЗ БЕНЗИНА

Дэвид Лейт и Джейсон Гисласон  
*ConocoPhillips Petroleum Company*  
*Bartlesville, Oklahoma*

### ВВЕДЕНИЕ

Необходимость улучшения состояния окружающей среды вызвала непрекращающуюся борьбу за производство топлив с высокой полнотой сгорания. Снижение содержания серы в бензине рассматривается как фактор, улучшающий качество воздуха, так как она отрицательно влияет на работу чувствительных к ней автомобильных конвертеров (каталитических дожигателей выхлопных газов). Сера, присутствующая в выхлопных газах двигателей автомобилей, действует на катализаторы, содержащие благородные металлы, и способна необратимо отравить их. Выбросы неисправного или отравленного конвертера содержат повышенные уровни несгоревших углеводородов, окислов азота и окиси углерода. Под катализирующим воздействием солнечных лучей из этих выбросов образуется приземной озон, более известный как смог.

Так как озабоченность по поводу загрязнения воздуха автомобильными выхлопами сохраняется, ясно, что потребуются дальнейшие усилия по снижению содержания серы в автомобильных топливах. Правительства во всём мире идут к тому, чтобы установить более низкое предельное содержание серы в транспортных топливах. Федеральное агентство США по охране окружающей среды (*Environmental Protection Agency, EPA*) объявило о введении в действие нормативов, требующих от нефтеперерабатывающих предприятий поэтапного снижения среднего содержания серы в бензине до 30 г/т начиная с 2004 г. Для производителей Канады предусмотрено двухступенчатое снижение содержания серы: до 150 г/т к 2002 г. и до 30 г/т к 2005 г. Согласно европейским нормативам, к 2005 г. максимальное содержание серы должно быть снижено до 50 г/т, а в период с 2005 до 2008 г. доведено до 10 г/т.

Ужесточение экологических норм требует создания процесса, который снижал бы содержание серы в бензине без ухудшения его важных свойств. Это в первую очередь подразумевает минимальное влияние на содержание олефинов, от насыщенности которыми сильно зависит октановое число бензина (как исследовательское, так и моторное). Неблагоприятное воздействие на содержание олефинов обусловлено жесткостью условий, применяемых, к примеру, в процессе гидроочистки при удалении тиофеновых соединений, которые относятся к одним из наиболее трудно удаляемых соединений серы. Кроме того, необходимо избегать условий, в которых из-за насыщения теряется содержание ароматики крекированного бензина. Такой процесс разработала *ConocoPhillips Petroleum*, применив в нем свою технологию удаления серы *S Zorb*. Это промышленный, экономически конкурентоспособный процесс удаления серы.

### ИСТОРИЯ РАЗРАБОТКИ ПРОЦЕССА

*ConocoPhillips*, подпадающая, как и все другие нефтеперерабатывающие компании, под действие новых нормативов, заблаговременно озаботилась поисками решения пробле-

мы, не удовлетворившись существующими и разрабатываемыми технологиями. В ходе интенсивных научно-исследовательских работ, начатых в первых месяцах 1998 г., исследователи *ConocoPhillips*, руководствуясь обширным опытом в областях химии серы, гидроочистки, переработки олефинов и сорбционных процессов, наконец достигли успеха, разработав процесс удаления серы *S Zorb*. Данный процесс способен экономично снижать содержание серы в бензине до очень низких уровней при минимальной потере октанового числа, незначительном расходе водорода и почти нулевой потере объема. Эти результаты достигаются использованием нового сорбента, избирательно удаляющего серу из молекул углеводородов. Для применения сорбента была разработана надежная конструкция, допускающая непрерывную работу параллельно такому основному технологическому процессу, как *FCC*, что снижает затраты на эксплуатацию и обслуживание.

Чтобы уложиться во временные рамки, предписываемые будущими нормативами, *ConocoPhillips* решила ускорить проектирование и сооружение первой промышленной установки *S Zorb* на своем НПЗ в Боргере, штат Техас. Реализацию технологии *S Zorb* на этом заводе осуществлял объединенный коллектив, куда входили группы по исследованиям и разработкам, технологическим операциям, обслуживанию, безопасности, экологии и монтажу. Благодаря творческому инженерному подходу, скрупулезному выполнению плана и полной поддержке вышестоящего руководства технология, существовавшая первоначально лишь в виде концептуальной схемы, менее чем за 18 мес. воплотилась в полноценную работоспособную установку.

Быстрый пуск (в течение 72 ч с момента начала подачи сырья до получения продукции, отвечающей требованиям) и высокая пропускная способность установки *S Zorb* на заводе в Боргере явились доказательством действенности как технического решения, так и одноименного сорбента. В течение 72 ч с момента пуска установки был получен бензин, содержащий всего лишь 10 г/т серы, а еще через неделю установка уже перерабатывала широкие бензиновые фракции *FCC* с пропускной способностью, составляющей 110% от проектной. Установка продолжает давать малосернистые широкие бензиновые фракции при минимальной потере октанового числа, перекрывая установленные для завода нормы удаления серы (рис. 11.4.1).

## ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА

Процесс *S Zorb* не является видоизмененной технологией гидрирования. В нем применяется принципиально новый сорбент, который работает в реакторе (адсорбере) с псевдооживленным слоем. Реактор позволяет оптимизировать условия для достижения требуемой глубины удаления серы, сводя при этом к минимуму нежелательные побочные реакции. В абсорбере поток испаренного серосодержащего сырья и водорода проходит через сорбент, в результате чего получается продукт с низким содержанием серы при минимальной потере октанового числа и объема. Сорбент циркулирует между абсорбером и секцией регенерации и непрерывно регенерируется, что позволяет получить установившийся режим высокоизбирательного, глубокого удаления серы с максимальной длительностью цикла.

*S Zorb* — непрерывный процесс, в котором сорбент псевдонепрерывно перемещается между тремя технологическими аппаратами (рис. 11.4.2). В адсорбере сера химически удаляется из бензина и остается на сорбенте. Абсорбер производит низкосернистый компонент бензина при минимальных значениях потери октанового числа и расхода водорода, а также минимальной или нулевой потере объема (табл. 11.4.1, 11.4.2). Сорбент непрерывно отбирается из абсорбера и регенерируется в кислородсодержащей атмосфере.



**Рис. 11.4.1.** Первая промышленная установка *S Zorb* для удаления серы из бензина в Боргере, штат Техас

ре, в результате чего получают двуокись серы, небольшое количество углекислого газа и восстановленный сорбент.

**Таблица 11.4.1.** Общие рабочие условия процесса *S Zorb* при переработке бензина

Показатель	Значение
Температура в реакторе, °F (°C)	650–775 (343–413)
Давление в реакторе, фунт/дюйм <sup>2</sup> (кг/см <sup>2</sup> )	100–300 (7,0–21,1)
Массовая скорость подачи сырья, ч <sup>-1</sup>	4–10
Чистота водорода, %	> 50

Образующуюся двуокись серы можно отделить от отходящих газов регенератора различными способами, зависящими от структуры НПЗ. Главное преимущество сорбционного процесса — исключение образования сероводорода в реакторе. Отсутствие сероводорода позволяет удалять из бензина до 99% и более серы, не нуждаясь при этом в дополнительном реакторе для удаления меркаптанов, образующихся при рекомбинации олефинов.

После окислительного восстановления сорбент направляется в аппарат меньших размеров, где восстанавливается водородом как минимум 50%-ной чистоты. Процесс восстановления сорбента *S Zorb* крайне нечувствителен к давлению и температуре. Таким образом, восстановительный реактор рассматривается главным образом как уравнительный резервуар и требует лишь минимального контроля со стороны оператора.



## НАЗНАЧЕНИЕ

## РЕШАЕМЫЕ ЗАДАЧИ

## ДОСТОИНСТВА

# АНАЛИЗ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ НА АНАЛИЗАТОРЕ СЕРЫ РЕНТГЕНОВСКОМ ФЛУОРЕСЦЕНТНОМ ВОЛНОДИСПЕРСИОННОМ СПЕКТРОСКАН SW

Анализатор серы рентгеновский флуоресцентный волнодисперсионный СПЕКТРОСКАН SW предназначен для измерения массовой доли серы от 1 мг/кг (ppm) в жидких гомогенных углеводородах, таких как дизельное топливо, бензин, керосин и любые дистиллятные нефтепродукты.

Определение качества топлива на соответствие показателю массовая доля серы

- ГОСТ Р 51866-2002 (EN 228-04)
- ГОСТ Р 52368-2005 (EN 590-04)

- Предназначен для определения содержания серы в нефтепродуктах по ГОСТ Р 52660-2006 (EN ISO 20884-04, ASTM D 2622-03).
- Произведен в соответствии с требованиями ТР О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту. С арбитражным рентгенофлуоресцентным волнодисперсионным методом определения содержания серы в автомобильных топливах четвертого и пятого классов реализуемых на этом анализаторе.
- Боковое расположение пробы в анализаторе исключает необходимость использования дополнительного защитного окна с пленкой, что уменьшает погрешность, вызванную ее загрязнением и неравномерностью. Такая конструкция позволила значительно повысить надежность и точность прибора по сравнению с имеющимися аналогами.
- Оригинальная кювета с термокомпенсирующей пробкой позволяет избежать погрешности измерения связанной со вздутием пленки кюветы при работе с «газящими» нефтепродуктами. Теперь даже при значительной экспозиции поверхность пленки остается ровной.
- Анализатор не требует использования аргон-метановой смеси и т.п. для продувки детектора, т.к. используется отпаянный детектор повышенной чувствительности. Эта особенность значительно сужает требования к помещению лаборатории и устраняет необходимость косвенных затрат на отдельные помещения для установки баллонов. Также отсутствуют ограничения, связанные с повышенным классом опасности оборудования, требующего в работе газа.
- Процедура анализа полностью автоматизирована. Анализатор имеет встроенные компьютер, клавиатуру, дисплей. Результаты измерений массовой доли серы в нефтепродукте распечатываются на встроенном в корпус анализатора термопринтере. Приобретение внешнего компьютера не требуется. При необходимости вывода результатов на внешний компьютер или в систему АСУТП в анализаторе есть выход USB, программное обеспечение по заказу поставляется бесплатно.
- В стандартный комплект поставки входят расходные материалы, рассчитанные на проведение не менее 5000 анализов.
- Анализатор освобожден от радиационного учета и контроля и не требует получения специального разрешения (лицензии) на право работ с источниками ионизирующих излучений. Транспортировка, хранение, приобретение - без ограничений по радиационному фактору.
- Внесен в государственный реестр средств измерений под номером №36098-07, поставляется со свидетельством о поверке, прошел межлабораторные испытания в головной организации метрологической службы нефтеперерабатывающей промышленности - ОАО ВНИИ НП, рекомендован ТК 31 к применению для контроля качества дистиллятных нефтепродуктов по процедуре ГОСТ Р 52660-2006 (EN ISO 20884-04).
- Техническое обслуживание может выполнять персонал лаборатории после прохождения бесплатного обучения. При нормальной эксплуатации какие-то плановые постоянные мероприятия по техническому обслуживанию отсутствуют, речь может идти только о постгарантийном сервисе.





Контроль качества в аналитической химии  
Причард Э., Барвик В.  
2011 г., 350 стр.

1 000 р.

Практическое руководство для лабораторий. Специальные методы.  
Лесс В.Р. и др.  
2011г., 550 стр.

1 200 р.

Анализ нефти. Справочник  
Дж. Спайт  
2010 г., 480 стр.

2 500 р.

Краски, покрытия и растворители  
Стойе Д.  
2006г., 640 стр.

1 400 р.

Основные процессы  
нефтепереработки. Справочник.  
Мейерс Р. А.  
2011 г., ок. 1100 стр.

3 900 р.

Добавки к полимерам. Справочник  
Цвайфель Х., Маер Р.Д., Шиллер М.  
2010 г., 1144 стр.

3 200 р.

Реология. Концепции, методы,  
приложения  
Малкин А. Я., Исаев А.И.  
2010г., 500 стр.

850 р.

Смазки. Производство, применение  
свойства. Справочник  
Т. Манг, У. Дрезель  
2010г., 944 стр.

3 500 р.

Поливинилхлорид  
Уилки Ч., Саммерс Дж., Даниэлс Ч.  
2007г., 800 стр.

1 600 р.

[www.erspof.ru](http://www.erspof.ru) – заказ on-line и все книги издательства

по электронной почте: [erspof@yandex.ru](mailto:erspof@yandex.ru)

по тел./факсу: +7 (812) 251-46-76

почтой по адресу: 190005 Санкт-Петербург, а/я 25

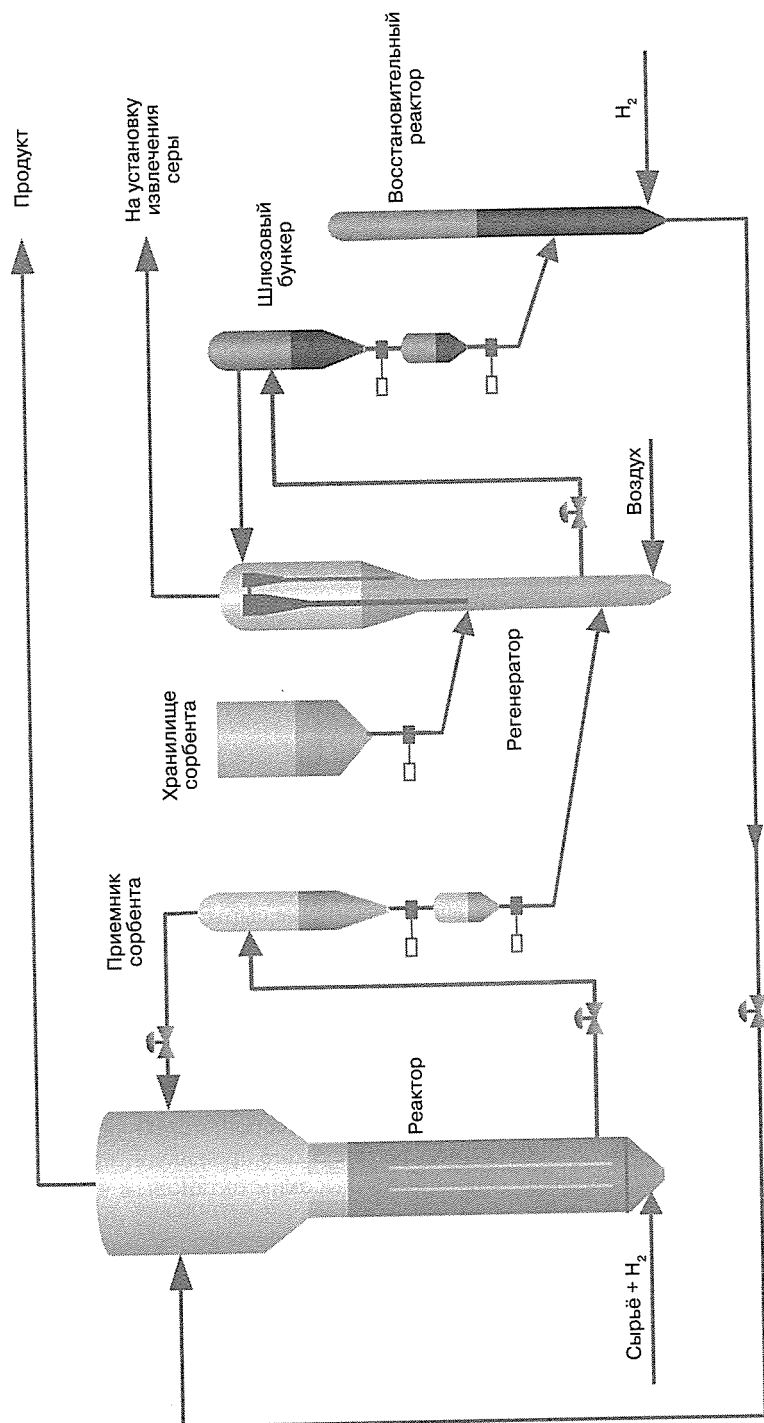
Рис. 11.4.2. Процесс *S Zorb*



Таблица 11.4.2. Примеры показателей процесса *S Zorb* при переработке широких бензиновых фракций *FCC*

Показатель	Значение	
	Случай 1	Случай 2
Свойства сырья:		
пропускная способность, барр./сут	35 000	35 000
содержание серы, г/т	300	1500
Свойства продукта:		
содержание серы, г/т	10	10
выход, %об.	> 99,9	> 99,9
изменение упругости паров по Рейду	Нет	Нет
потеря дорожного октанового числа $((R + M)/2)$ , ед.	< 0,3	< 1,0
Расход энергоносителей:		
химический расход водорода, фут <sup>3</sup> /барр.	25	70
топливо, БТЕ/барр.	33 000	33 000
электроэнергия, кВт/барр.	0,8	1,1
охлаждающая вода, галлон/барр.	115	115
пар промежуточного давления, фунт/барр.	12	12
азот, фут <sup>3</sup> /барр.	4	16
Экономические показатели:		
капитальные затраты (в пределах границ установки) на баррель пропускной способности в сутки, долл.	1100	1200
Эксплуатационные затраты*, центов на галлон	0,9	1,2

\* Включая затраты на энергоносители, 4% от капитальных затрат на годовое обслуживание и расходы на сорбент.

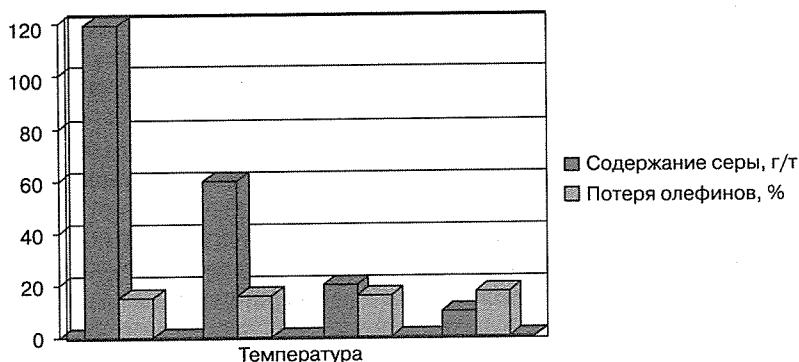
Процесс *S Zorb* имеет множество управляющих параметров, которые позволяют путем изменения рабочих условий перерабатывать различное сырьё при минимальной потере октанового числа. К их числу относятся температура и давление в абсорбере, скорость циркуляции сорбента и насыщенность последнего серой. Одна из уникальных особенностей процесса *S Zorb* — увеличение избирательности к удалению серы при росте температуры (рис. 11.4.3).

Результат повышения избирательности — улучшенное сохранение октанового числа при данном уровне содержания серы в продукте. Для бензина удержание октанового числа и превращение олефинов тесно связаны между собой. Устраняя зависимость потери олефинов от глубины удаления серы, процесс *S Zorb* производит при том же уровне содержания серы бензин со значительно более высоким октановым числом, чем процессы гидроочистки (рис. 11.4.4).

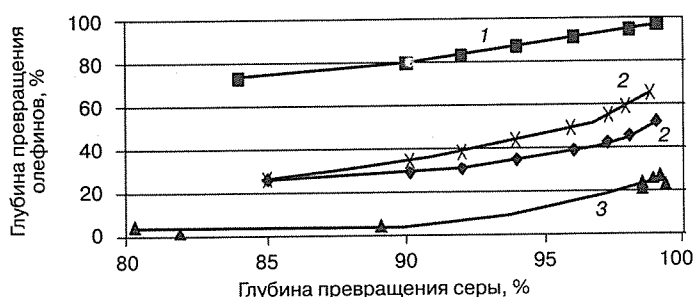
Один из важных аспектов эксплуатации установки *S Zorb* — возможность на время отключать секцию регенерации при продолжающем работать адсорбере. Эта опция позволяет выполнять обслуживание при сохранении непрерывности производства низкосернистого бензина.

Как будет показано в следующем разделе, сорбент *S Zorb* можно регенерировать без заметной потери его активности и избирательности к сере. Благодаря такой необычной его регенерируемости адсорбер работает в условиях, близких к начальным. Это позво-





**Рис. 11.4.3.** Влияние температуры на глубину удаления серы при прочих равных условиях



**Рис. 11.4.4.** Сравнение удержания олефинов в различных процессах: 1 — обычная гидроочистка в неподвижном слое; 2 — избирательное гидрообессеривание; 3 — процесс *S Zorb*

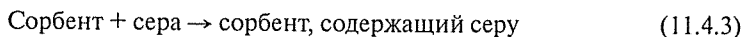
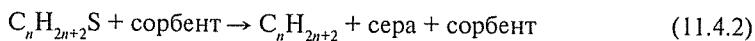
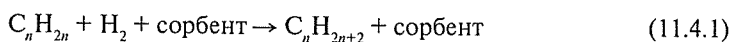
ляет обходиться без изымания сорбента из установки для улучшения активности, как это приходится делать в других процессах в псевдоожиженном слое, например при *FCC*. Преимущество постоянно высокой активности в том, что необходимость добавления свежего сорбента обусловлена лишь потерями вследствие истирания. Поэтому установки *S Zorb* проектируют так, чтобы свести к минимуму истирание сорбента. Это достигается минимальными скоростями подъема (что объясняет также отсутствие проблем эрозии), исключением поворотов под прямым углом в технологических линиях и специальной конструкцией внутреннего устройства сосудов. Благодаря этим решениям и непрерывному улучшению характеристик сорбента скорость его истирания в установках *S Zorb* существенно ниже, чем в других установках с псевдоожиженным слоем, что снижает затраты на эксплуатацию установки. Мелкие частицы, образующиеся при истирании, удаляются с установки между ступенями регенерации и восстановления. На этом участке образовавшиеся мелкие частицы находятся в окисленном состоянии и по составу практически идентичны свежему сорбенту. *EPA* установило, что отработанный сорбент не является опасным или самовоспламеняющимся. Поэтому нормативный документ *K-171*, регламентирующий отработанные катализаторы гидроочистки, неприменим к сорбенту *S Zorb*. Это решение крайне важно для технологии, так как ввиду отнесения отработанного сорбента к безопасным отходам появляется больше вариантов его удаления, а затраты на удаление снижаются на 98%.

## ХИМИЯ ПРОЦЕССА

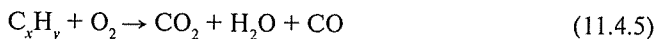
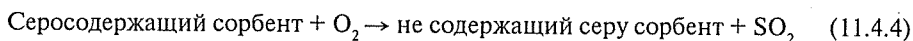
Сорбенты, удаляющие серу, описываются в литературе уже достаточно давно. Сорбент *S Zorb* уникален в том отношении, что он не просто улавливает серу из сырья, содержащего сероводород, но и реагирует с ее органическими соединениями, образуя углеводороды без этого элемента. Улавливаемая сера остается на сорбенте для последующего удаления из процесса. При нагревании сорбента в присутствии кислорода сера высвобождается из него в виде двуокиси.

Установка *S Zorb* состоит из трех реакционных сосудов с псевдоожиженным слоем сорбента: восстановительного реактора, адсорбера и регенератора (см. рис. 11.4.2). Свежий добавочный сорбент смешивается с регенерированным сразу же после регенератора. Окисленный сорбент — независимо от того, был ли он ранее насыщен серой или нет — подается в восстановительный реактор, где контактирует с водородом и реагирует с ним, образуя активный сорбент. Сорбент *S Zorb* регенерируется без существенной потери активности и избирательности.

После восстановления сорбент возвращается в адсорбер, где контактирует со смешанным потоком водорода и паров сырья, содержащего серу. На этапе адсорбции происходят следующие реакции. Молекулы углеводородов, содержащие серу, подвергаются гидрогенолизу с отщеплением от них серы. Отщепленная сера остается на сорбенте. Одновременно с реакциями удаления серы часть ненасыщенных углеводородов гидрируется до насыщенных. Сорбент *S Zorb*, в отличие от процессов гидроочистки, гидрирует углеводороды, не содержащие серу, лишь в минимальной степени, что позволяет максимально сохранить дорожное и моторное октановые числа сырья.



После насыщения серой сорбент поступает в регенератор, где контактирует с кислородом воздуха. При регенерации происходят две реакции. Первая заключается в окислении серосодержащего сорбента, в результате чего образуются не содержащий серу сорбент и двуокись серы. В ходе второй реакции все остаточные углеродсодержащие соединения окисляются до углекислого газа, окиси углерода и воды.



Образующаяся двуокись серы направляется на установку извлечения серы. Сорбент реактивируют и возвращают в процесс.

Сорбент *S Zorb* значительно менее чувствителен к ядам, чем типичные катализаторы гидроочистки. Такая нечувствительность обусловлена тем, что сорбент *S Zorb* состоит главным образом из активных компонентов и не имеет инертной подложки. Отравление, если оно произошло, можно компенсировать добавлением свежего сорбента, не прерывая процесс. Это значительное преимущество над системами с неподвижным слоем, которые приходится останавливать для замены катализатора.

## ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ и ЭКСПЛУАТАЦИОННАЯ ГИБКОСТЬ ПРОЦЕССА

Чтобы продолжать работать, НПЗ должны выпускать низкосернистый бензин, однако технологическое решение в каждом случае исходит из достижения максимальных экономических показателей для конкретного предприятия. На эти показатели влияют уникальная для каждого предприятия структура, стоимость энергоносителей, производительность оборудования смешения компонентов бензинов, доступность сырья и рыночные условия. Экономические преимущества процесса *S Zorb* над другими технологиями обусловлены химическим механизмом действия сорбента и гибкостью процесса.

Главное экономическое преимущество процесса *S Zorb* — сохранение ценных свойств перерабатываемых продуктов. Избирательность процесса удаления серы с минимальным насыщением олефинов позволяет максимально сохранить октановое число. Так как в процессе не происходит крекинг каких-либо углеводородов, упругость паров не изменяется и сохраняется объем продукта, прошедшего через адсорбер. Максимальное сохранение «октано-баррелей» и неизменность упругости паров критически важны для экономических показателей парка смешения бензина на НПЗ. При меньшем насыщении олефинов будет меньше и химический расход ценного для предприятия водорода, которого часто не хватает. При уменьшении расхода водорода снижаются и эксплуатационные затраты, а в случаях крайнего дефицита водорода часто удается избежать затрат на сооружение дополнительных мощностей по его производству.

Гибкость процесса гарантирована базовым технологическим решением. Протекание процесса в псевдоожиженном слое и непрерывная регенерация сорбента позволяют максимально продлить цикл эксплуатации, непрерывно поддерживать условия, близкие к начальным, и освобождать сорбент от ядов, присутствующих в сырье. Кроме того, они дают возможность гибко приспосабливаться к изменениям в составе сырья и в целевых свойствах продукта. При проектировании установка рассчитывается на определенную пропускную способность и на худший уровень содержания серы в сырье. Однако окончательная глубина удаления серы оставляется на усмотрение конкретного предприятия, что обеспечивает гибкость в переработке сырья с различной концентрацией серы или иной дифференциацией свойств. У предприятия остается также возможность корректировать содержание серы в продукте, если этого потребуют соображения экологического характера.

Поскольку в процессе *S Zorb* не образуется сероводород, исключается проблема реакций рекомбинации с  $H_2S$ . Реакции рекомбинации способны помешать другим технологиям достичь низких уровней содержания серы без скруббера для удаления  $H_2S$  и дополнительного реактора окончательной обработки, каждый из которых увеличивает капитальные затраты. Это одна из ключевых особенностей, позволяющая процессу *S Zorb* экономично достигать очень низких уровней содержания серы в продукте, необходимых для удовлетворения сегодняшних и будущих потребностей в чистом топливе. Другое значительное преимущество над существующими технологиями обессеривания — способность процесса *S Zorb SRT* работать в соответствии с циклом процесса *FCC*. Процесс *S Zorb* работает аналогично *FCC* в том отношении, что сорбент непрерывно изымается из процесса. В силу этого исключается необходимость прерывания работы установки из-за уплотнения слоя, истирания или загрязнения активного агента, что случается на установках гидроочистки. Предельные нормы содержания серы в бензине и минимальные возможности хранения запасов на НПЗ не позволяют производить бензин во время простоя установки удаления серы. Процесс *S Zorb* исключает такую си-

туацию, позволяя совмещать обслуживание с плановыми остановками установки FCC. Поэтому он не ограничивает способность предприятия производить бензин, отвечающий требованиям.

## ВЫВОДЫ

При всей многочисленности эксплуатируемых, проектируемых или сооружаемых по всему миру установок удаления серы из бензина, процесс *S Zorb* является вполне жизнеспособной промышленной технологией. Преимущества, обеспечиваемые применением процесса, заложены в самой его основе. Сера удаляется до очень низких уровней при минимальном влиянии на другие свойства перерабатываемого сырья. Непрерывно регенерируемый псевдоожиженный слой в сочетании с возможностью добавления свежего и удаления мелких частиц отработанного сорбента без прерывания работы позволяют в течение всего цикла поддерживать в адсорбере условия, близкие к начальным. Крайне вредные явления, характерные для обычных процессов в неподвижном слое — коксообразование, локальные зоны перегрева, образование каналов и необратимое отравление катализатора, — сведены к минимуму. Высокая избирательность при удалении серы снижает расход водорода, так как не происходит типичного для других технологий повышенного насыщения олефинов. Удержание олефинов и отсутствие реакций крекинга способствуют максимальному сохранению ценности продукта.

## Глава 11.5

# ПРОЦЕСС *S Zorb* КОМПАНИИ *CONOCOPHILLIPS* ДЛЯ УДАЛЕНИЯ СЕРЫ ИЗ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

Эд Сутру и Джон С. Парсонс  
*ConocoPhillips Fuels Technology*  
*Bartlesville, Oklahoma*

## ВВЕДЕНИЕ

Технология *S Zorb* в применении к дизельному топливу предназначена для удаления серы из дистиллятов. Необходимость этого обусловлена новыми нормативными требованиями к дизельному топливу. Разработка концепции *S Zorb* началась свыше 20 лет назад и была вызвана экологическими соображениями в связи с улавливанием серы из выбросов промышленных печей. В течение нескольких последних лет был переведен на промышленную основу процесс *S Zorb* для получения бензина с очень низким содержанием серы. Современные нормативы предписывают очень низкое и даже «нулевое» содержание серы в дизельных топливах, чтобы производители автомобилей имели возможность соблюдать нормативы на выбросы загрязняющих веществ в выхлопных газах. Существующие технологии ограничения выбросов двигателей в виде ловушек твердых частиц и адсорберов  $\text{NO}_x$  при высоком содержании серы в топливе сильно теряют эффективность из-за отравления катализатора. Чтобы ослабить давление этих нормативов на нефтеперерабатывающую промышленность, *ConocoPhillips* разработала уникальную технологию избирательного удаления серы, применимую к современным дизельным и другим высокосернистым дистиллятным смесям. Важнейшие преимущества процесса *S Zorb* — очень низкий расход водорода, высокий выход продукта ( $> 99,5\%$ ) и сохранение таких его свойств, как смазывающая способность.

## ХИМИЯ ПРОЦЕССА

На глубину удаления серы в процессе *S Zorb* влияет ряд свойств сырья, таких как интервал кипения, содержание азота и, что важнее всего, содержание серы. Количество серы и ее распределение по различным органическим молекулам существенно зависит от типа сырья. На рис. 11.5.1 показана зависимость концентрации серы от температуры кипения (в градусах Цельсия) для дизельных топлив и смесей различного происхождения. Вертикальная линия на графиках соответствует температуре  $315^\circ\text{C}$ . Ниже этой температуры сера сосредоточена главным образом в сравнительно легко удаляемых бензо-, дибензо- и метилдибензотиофенах. Пики выше  $315^\circ\text{C}$  соответствуют диметилдибензотиофенам — наиболее трудно удаляемым соединениям серы. График для прямогонных дизельных фракций показывает, что две из них имеют весьма схожее распределение серы с высокой концентрацией низкокипящих сернистых соединений, тогда как третий сорт содержит значительные количества высококипящих соединений и значительно труднее поддается обессериванию. Дизельные смеси представляют современные дорожные дизельные топлива. Общее содержание серы ниже, но предыдущая гидроочистка не удалила из них высококипящие соединения. Схожее распределение серы имеет место

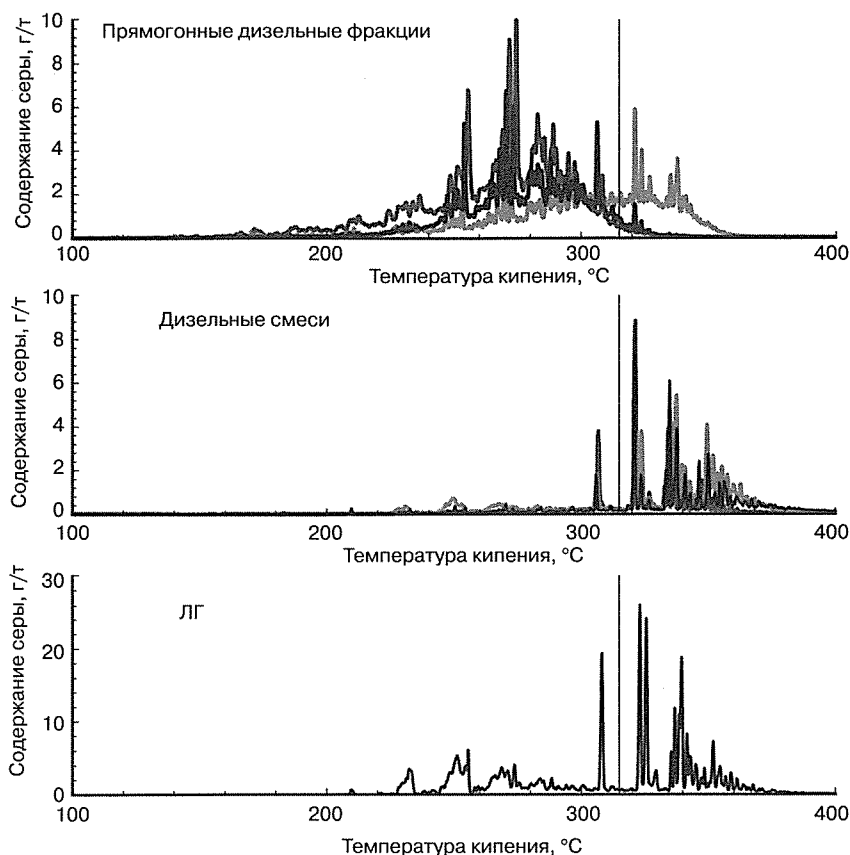


Рис. 11.5.1. Хроматограмма серы в дистиллятных углеводородах

в случае ЛГ, когда большая часть серы опять содержится в высококипящих фракциях, хотя газойль и не подвергался гидроочистке. Для получения продукта с очень низким содержанием серы дизельное сырьё с ее высокой концентрацией в соединениях с температурой кипения выше 315 °C требует более жестких условий процесса.

В технологии *S Zorb* удаление серы происходит, когда органическая молекула, содержащая данный элемент, захватывается поверхностью частицы сорбента *S Zorb* посредством механизма, схожего с гидрообессериванием. Затем атом серы отделяется от оставшейся части молекулы, которая после этого высвобождается в окружающую жидкость. При обычном гидрообессеривании абсорбированная сера восстанавливается с образованием газообразного  $H_2S$ . Кроме того, происходит существенное гидрирование ароматических колец. В процессе *S Zorb* атом серы остается связанным с сорбентом в виде сульфида металла.  $H_2S$  в продукте отсутствует, гидрирование ароматических колец весьма незначительно. Расход водорода минимален. Также чрезвычайно низок выход легких углеводородов. Выход дизельного продукта превышает 99,5%. Химия процесса *S Zorb* такова, что получаемый продукт имеет практически те же свойства, что и сырьё. Как видно из табл. 11.5.1, даже при удалении серы до очень низких уровней нет существенных изменений в плотности, кривой разгонки, цетановом числе или индексе, цветовом по-

казателе *ASTM*, температуре помутнения и температуре застывания. В отличие от обычной гидродесульфуризации, практически не изменяется и смазывающая способность.

**Таблица 11.5.1.** Свойства дизельного топлива, перерабатываемого в процессе *S Zorb*

Свойство	Сырьё	Продукт
Содержание серы, г/т	523	6
Плотность по шкале <i>API</i>	33,20	33,22
Содержание водорода, %масс.	12,72	12,72
Цетановое число	43,5	43,5
Цетановый индекс	44,4	44,4
Кривая разгонки по <i>ASTM D-86</i> , °F (°C):		
НК	385 (196)	380 (193)
10% выкипания	440 (227)	438 (225)
50% выкипания	513 (267)	513 (267)
90% выкипания	604 (318)	603 (317)
Цветовой показатель <i>ASTM</i>	0,5	0,5
Температура помутнения, °F (°C)	−10,6 (−23)	−10,6 (−23)
Температура застывания, °F (°C)	−13,5 (24)	−13,5 (24)
Смазывающая способность, мм:		
по методу <i>SLBOCLE</i>	3700	3600
по вибротрибометру <i>HFRF</i>	385	315

## СОРБЕНТ

Сорбент *S Zorb* состоит из простых металлов, широко применяемых в катализаторах процессов нефтепереработки. Он не содержит благородные металлы. Плотность активных центров сорбента *S Zorb* значительно выше, чем у типичных катализаторов гидродесульфуризации. Высокая плотность активных центров дает материал, который значительно быстрее связывает серу и менее чувствителен к таким ядам, как оксид кремния и хлориды. Данные опытных и промышленных установок свидетельствуют о том, что даже после нескольких сотен циклов регенерации активность снижается незначительно или остается неизменной. Частицы сорбента имеют размеры от 50 до 60 мкм и производятся, подобно катализаторам крекинга, методом распылительной сушки. Эти небольшие, легко поддающиеся псевдоожигу частицы имеют большую удельную площадь внешней поверхности, чем обычные частицы размером 1/16 дюйма, получаемые методом прессования, и не обнаруживают недостатков внутривещного переноса. Значительное внимание в процессе разработки сорбента уделено износостойкости, технологичности производства и оптимизации состава. Право производить и сбывать сорбент в промышленных количествах *ConocoPhillips* предоставила сертифицированным поставщикам катализаторов.

## ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА

Технологическая схема процесса *S Zorb* для удаления серы из дизельного топлива аналогична схеме процесса гидрообессеривания при низком давлении за тем исключением, что неподвижный слой сорбента в реакторе гидрообессеривания заменяется псевдоожи-

женным слоем с непрерывной регенерацией. Углеводородное сырьё подается сырьевым насосом и смешивается с потоком циркулирующего водорода, содержащего небольшое количество добавочного водорода. Затем комбинированный поток проходит через теплообменник, где нагревается потоком из реактора и испаряется, после чего в подогревателе прямого нагрева его температура доводится до нужной. Испаренное сырьё подается в нижнюю часть реактора, содержащего псевдоожиженный слой сорбента *S Zorb*. После подъема через слой сорбента поток углеводородов выходит через верх сосуда, проходя сквозь фильтр, улавливающий захваченные частицы сорбента. Обессеренный углеводородный продукт покидает реактор и проходит ряд устройств утилизации тепла и охлаждения, после чего поступает в парожидкостный сепаратор. Пары из сепаратора направляются в рециркуляционный компрессор. Жидкость проходит через теплообменник и поступает в стабилизационную колонну, где отгоняются легкие компоненты, главным образом водород. Нижний продукт стабилизационной колонны охлаждается и далее используется как компонент смешения.

Ступень регенерации начинается с того, что сорбент из реактора проходит через приемник и шлюзовый бункер, после чего пневматически подается в регенератор. Регенерированный сорбент проходит через приемник и шлюзовый бункер регенератора и поступает в восстановительный реактор, где водород реактивирует металлы промотора. В заключение сорбент возвращается в реактор, что замыкает контур его циркуляции. Секция регенерации устроена так, чтобы сохранять целостность сорбента и в любых ситуациях работать безопасно и эффективно. Для предотвращения повышения температуры в регенераторе поступающий в него воздух имеет ограниченное содержание кислорода. Отходящий из регенератора газ состоит главным образом из азота, углекислого газа и двуокиси серы. В большинстве случаев его очищают от  $\text{SO}_2$  и возвращают в регенератор в качестве разбавителя.

$\text{SO}_2$ , образующийся в процессе *S Zorb*, можно переработать несколькими способами. Самые распространенные — промывка, концентрирование и переработка в элементарную серу. Промывка осуществляется в обычной оросительной или насадочной колонне. В колонне могут циркулировать раствор каустика или аммиака для связывания  $\text{SO}_2$ . Затем продукты реакции направляются в систему очистки сточных вод, вывозятся для удаления или (в случае использования аммиака) реализуются как продукт. Концентрировать  $\text{SO}_2$  можно циркулирующим растворителем по обычной схеме, включающей в себя контактор и регенератор. В качестве растворителя применяются комплексные буферные растворы или патентованные избирательные амины. Концентрированный  $\text{SO}_2$  можно направлять на установку Клауса, скруббер дымового газа или другое подходящее место. Элементарную серу можно производить на установке *S Zorb*, применяя ряд различных схем, тем или иным образом использующих реакцию Клауса.

При естественном трении образуются мелкие частицы сорбента. Они улавливаются из отходящего газа фильтрами и покидают процесс в безвредном, окисленном состоянии. Частицы собираются в сосуд и хранятся для переработки или удаления. Согласно последнему определению ЕРА, этот материал не подпадает под перечень отходов K-171, определяемый Законом о сохранении и восстановлении ресурсов. Это означает, что отработанный сорбент не причисляется автоматически к опасным отходам и возможность его удаления зависит только от характеристик токсичности и местных законов. На основании этого определения с отработанным сорбентом обращаются как с неопасным промышленным отходом, что влечет за собой меньшие обязательства и затраты. При восстановлении образуется также небольшое количество воды. Эта вода, вместе с водой,



содержавшейся в сырье, покидает процесс из сепаратора или из сборника наверху стабилизационной колонны. В ней нет сероводорода, но она содержит некоторый процент аммиака и незначительные количества растворенных углеводов.

Процесс *S Zorb-Diesel* можно включить в схему НПЗ несколькими различными способами. Предприятие, производящее дорожное дизельное топливо с содержанием серы 500 г/т, может построить установку, перерабатывающую весь объем продукта в дорожное дизельное топливо со сверхнизким содержанием серы. Другое решение — перерабатывать смесь дорожного дизельного топлива с содержанием серы 500 г/т и внедорожного с более высоким ее содержанием. Это позволит предприятию увеличить общий объем дизельного топлива дорожного качества, и наконец, можно выбрать вариант переработки любого из отдельных компонентов смешения дизельного топлива. В сочетании с первыми двумя случаями это позволит снизить жесткость условий в предшествующих установках обессеривания, что даст экономию энергоносителей и увеличит длительность цикла установок.

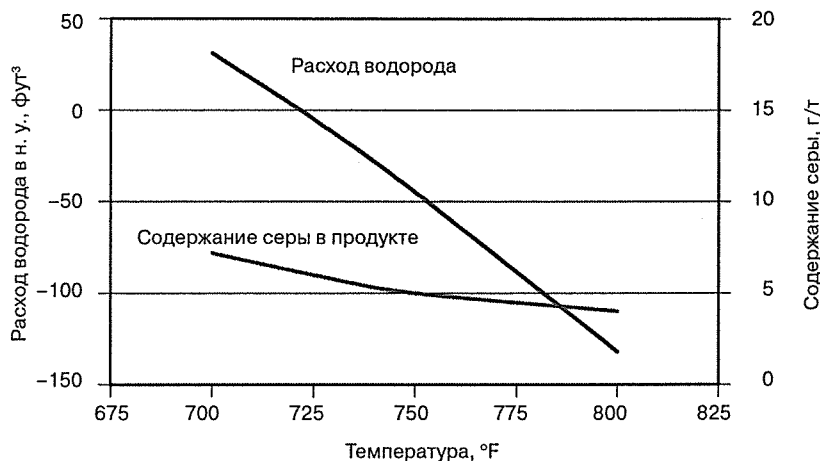
### Рабочие параметры

Уникальный характер процесса *S Zorb* позволяет обойти некоторые эксплуатационные ограничения, существующие в обычных технологиях гидрообессеривания дизельного топлива. Благодаря непрерывной регенерации и иному механизму удаления серы процесс *S Zorb* может протекать при более высоких температурах и низких давлениях, чем в традиционных установках гидроочистки. Это позволяет осуществлять процесс *S Zorb* для дистиллятов при равновесных или близких к равновесным условиям гидрирования, что означает минимальный, а в некоторых случаях и нулевой химический расход водорода. Типичные рабочие условия таковы:

Давление, фунт/дюйм <sup>2</sup> (кг/см <sup>2</sup> )	350–500 (24,5–35)
Температура, °F (°C)	725–775 (385–413)
Массовая скорость подачи сырья, ч <sup>-1</sup>	1–6

В процессе в псевдооживленном слое реактор работает в постоянных условиях, когда нет необходимости повышать температуру для компенсации потери активности катализатора. Рабочие условия и выход продукта в начале и в конце цикла одни и те же. Прерывать работу установки для замены сорбента не требуется. Реактор работает при постоянных температурах — как правило, между 700 и 800 °F (370–427 °C). Сочетание более высокой температуры, меньшего размера частиц сорбента и большей плотности активных центров дает существенно более высокую скорость удаления серы, чем при традиционных реакциях гидродесульфуризации. Поэтому процесс *S Zorb* может протекать при умеренных давлениях около 500 фунт/дюйм<sup>2</sup> (35 кг/см<sup>2</sup>) или меньше, давая при этом продукт с очень низким содержанием серы.

Сорбент *S Zorb* рассчитан на минимальное гидрирование продукта. Ограничению гидрирования ароматических молекул также способствуют повышенные температуры и пониженные давления реакции. На рис. 11.5.2 показана зависимость химического расхода водорода от температуры реакции для дизельной смеси, содержащей 500 г/т серы. Расход водорода снижается с повышением температуры; уровень содержания серы в переработанном продукте во всем интервале температур ниже 10 г/т. В большей части интервала температур расход водорода отрицателен (последний фактически производится).



**Рис. 11.5.2.** Зависимость химического расхода водорода и содержания серы в продукте от температуры в реакторе

Накапливая серу, сорбент теряет активность, и для ее восстановления требуется регенерация. В процессе *S Zorb* на каждые 40–200 фунтов (18–90 кг) сырья регенерируется лишь 1 фунт (0,454 кг) сорбента, тогда как на установке *FCC* на 1 фунт сырья регенерируется 5–7 фунтов (2,3–3 кг) катализатора.

Скорость подачи сорбента в регенератор *S Zorb* на несколько порядков меньше, чем в регенераторы каталитического крекинга. Регенерация сорбента осуществляется в отдельном сосуде при температурах около 1000 °F (538 °C). Сульфиды металлов преобразуются в оксиды с высвобождением  $\text{SO}_2$ . Выходящий из реактора сорбент обычно содержит небольшое количество кокса, который дает в регенераторе двуокись углерода. До возвращения в реактор сорбент временно выдерживается в восстановительной атмосфере при температуре около 700 °F (370 °C), что позволяет реактивировать металлы.

## ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ПРОЦЕССА

В табл. 11.5.2 приведены сводные данные по капитальным и эксплуатационным затратам для процесса *S Zorb*. Затраты на энергоносители и установку зависят от количества серы в сырье, а также от типа ее соединений. Случай А — высокое содержание серы в полном спектре ее соединений. Случай Б — переработка дорожного дизельного топлива с низким содержанием серы в соединениях умеренной трудности удаления.

## ОПЫТ ПРОМЫШЛЕННОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ и ДАЛЬНЕЙШИЕ ПЕРСПЕКТИВЫ

Действующая промышленная установка *S Zorb* для переработки бензина на НПЗ компании *ConocoPhillips* в Боргере, штат Техас, продемонстрировала большую гибкость, перерабатывая бензины с различным содержанием серы в широком интервале рабочих условий. Эксплуатация установки при подаче сырья до 7500 барр./сут и содержании серы свыше 1400 г/т против проектных 6000 барр./сут и 1000 г/т дала возможность рассчитать и оптимизировать рабочие условия процесса с тем, чтобы достичь уровня содержания

Таблица 11.5.2. Эксплуатационные потребности процесса *S Zorb*

	Случай А	Случай В
Расход сырья, барр./сут	20 000	40 000
Содержание серы в сырье, г/т	2600	500
Содержание серы в продукте, г/т	6	6
Электроэнергия, кВт·ч	2511	3698
Пар	Только обогрев линий	Только обогрев линий
Азот, млн фут <sup>3</sup> в н. у.	807	332
Охлаждающая вода, галлон/мин	1835	1870
Топливный газ, млн БТЕ/ч	46,5	109,6
Общий расход водорода, млн фут <sup>3</sup> в н. у.	1,24	1,44
Добавочный сорбент, фунт/мес.	9970	19 085
Капитальные затраты на оборудование и монтаж, млн долл.	20,85	30,60

серы в продукте менее 15 г/т при минимальной потере октанового числа и близком к нулю выходе легких газов. Установки переработки дизельного топлива и бензина весьма схожи в конструкции и эксплуатации.

С января 2002 г. в технологическом центре компании *ConocoPhillips* в Бартлесвилле, штат Оклахома, непрерывно работает опытная установка по переработке дизельного топлива. Эта установка с пропускной способностью 2–4 барр./сут содержит все основные технологические аппараты, которые будут применены в конструкции промышленной установки.

## Глава 11.6

# ОБЕССЕРИВАНИЕ БЕНЗИНА

Дуглас А. Нафис и Эдвард Дж. Хауд

*UOP LLC*

*Des Plaines, Illinois*

### ВВЕДЕНИЕ

Не секрет, что и государственный, и частный секторы промышленности заняты активным поиском экологичных альтернатив двигателям внутреннего сгорания. К сожалению, проблемы, связанные с экономической стороной, требованиями к инфраструктуре и признанием потребителями этих альтернатив, наводят на мысль, что в обозримом будущем двигатели внутреннего сгорания будут продолжать оставаться основным источником энергии для автотранспортных средств. В попытках уменьшить вредные выбросы правительства ведущих стран инициируют программы по реформулированию топлива и ужесточению норм выбросов. Между тем производители автомобилей утверждают, что текущее качество бензина не отвечает усовершенствованным конструкциям двигателей и каталитических конвертеров, требуемых для соблюдения новых норм на выбросы, ссылаясь на уровень содержания серы в бензине как на главное препятствие на пути к дальнейшему снижению выбросов двигателей.

В ответ на эти упреки правительства в законодательном порядке предписали нефтеперерабатывающим предприятиям производить бензин с низким и сверхнизким содержанием серы. Обзор НПЗ США, выполненный в середине 1990-х гг., показал, что среднее содержание серы в запасах бензина составляло около 350 г/т [1]. Нормативные акты США предписывают снизить содержание серы в бензине к январю 2005 г. до 30 г/т, то есть более чем на 90%. Для региона *PADD IV* (Колорадо, Айдахо, Монтана и Юта), ввиду большого числа мелких предприятий, был установлен географически зависимый поэтапный переход; в период с 2004 по 2005 г. допускалось содержание серы 300 г/т при максимальном содержании 80 г/т к началу 2006 г.

Как показывает рис. 11.6.1, другие страны тоже вводят нормы предельного содержания серы в бензине, хотя и в других временных рамках. В Европе в качестве промежуточного этапа введена норма предельного содержания серы в бензине, равная 150 г/т; к 2005 г. она была снижена до 50 г/т. Другие европейские страны, в том числе Великобритания и Германия, ввели налоговые льготы на производство бензина с содержанием серы не выше 50 г/т (причем Германия ввела их начиная с 2003 г.), а также с содержанием серы 10 г/т. Кроме того, в 2005 г. Япония ввела норму на содержание серы 50 г/т с ее снижением до 10 г/т к 2008 г. Эти законы потребовали от нефтеперерабатывающих предприятий реализации множества технических и экономических решений. Чтобы процесс принятия этих решений был максимально продуктивным, производители должны разбираться в многочисленных методах снижения содержания серы в бензине, множестве существующих технологий обессеривания бензина и в тонкостях различий между ними. Первый шаг в этом направлении — обзор источников серы в бензине.

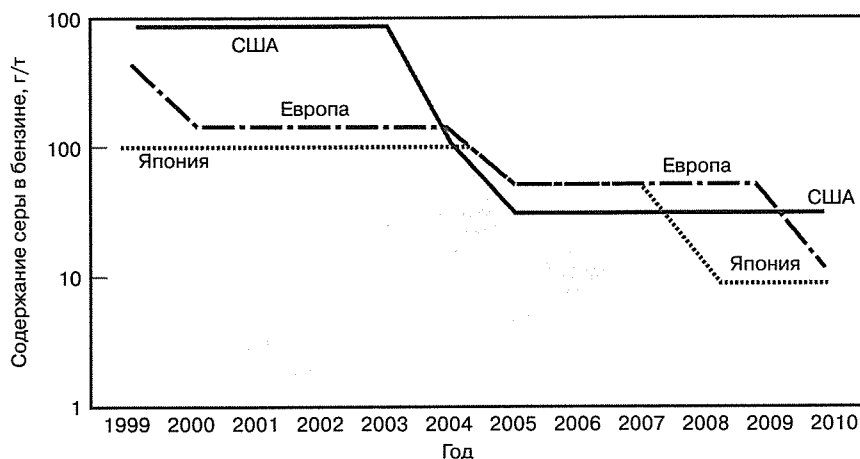


Рис. 11.6.1. Предельные нормы содержания серы в бензине

## БЕНЗИНОВЫЕ ФРАКЦИИ FCC КАК ОСНОВНОЙ ИСТОЧНИК СЕРЫ

Большинство стратегий обессеривания бензинов сосредоточено на их компоненте, представленном бензиновыми фракциями FCC. Согласно обзору нефтеперерабатывающих предприятий США, составленному в середине 1990-х гг. (рис. 11.6.2), бензиновые фракции крекинга представляют собой крупнейший источник серы в бензине: так, на их долю приходится более 90% от ее содержания [1]. Этот же обзор дает представление об объеме усилий, требуемых для достижения более низких показателей содержания серы, поскольку, как свидетельствует рис. 11.6.3, бензиновые фракции FCC составляют почти 40% типичного парка смешения бензинов. По этим причинам всякая стратегия по снижению содержания серы в смеси бензинов должна быть однозначно нацелена на обессеривание бензиновых фракций крекинга.

Эффективную стратегию обессеривания бензина следует начать с рассмотрения общих особенностей бензиновых фракций крекинга. В табл. 11.6.1 представлены свойства

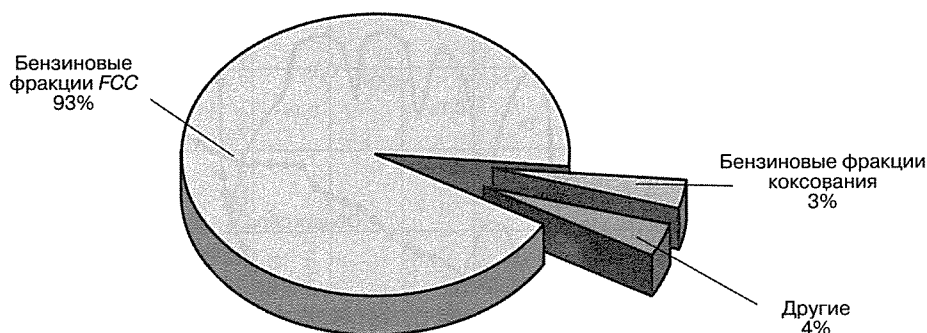


Рис. 11.6.2. Источники серы в парке смешения бензинов США

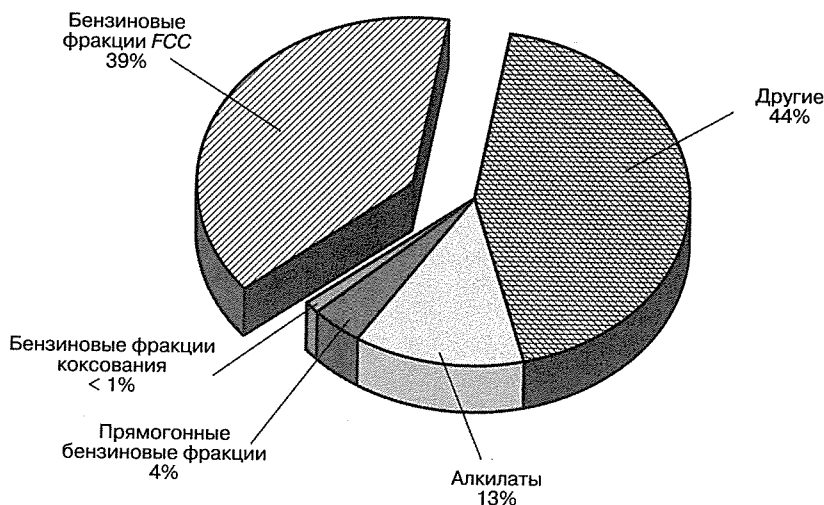


Рис. 11.6.3. Состав парка смешения бензинов США

нескольких проб промышленно производимых бензиновых фракций крекинга, представляющих широкий интервал качественных показателей сырья и жесткости рабочих условий процесса. Молекулярные структуры бензиновых фракций, получаемые на основании газохроматографического анализа на содержание парафинов, изопарафинов, олефинов, наftenов и ароматических углеводородов (*GC-PIONA*), и типы и количества серы в бензиновых фракциях могут существенно различаться. Более тщательное изучение данных табл. 11.6.1 показывает, что распределение серы в этих бензиновых фракциях также неоднородно. Большая часть серы содержится в тяжелых компонентах бензиновых фракций (рис. 11.6.4). Кроме того, типы соединений серы и их распределение внутри бензиновой фракции меняются в зависимости от интервала кипения. Легкие

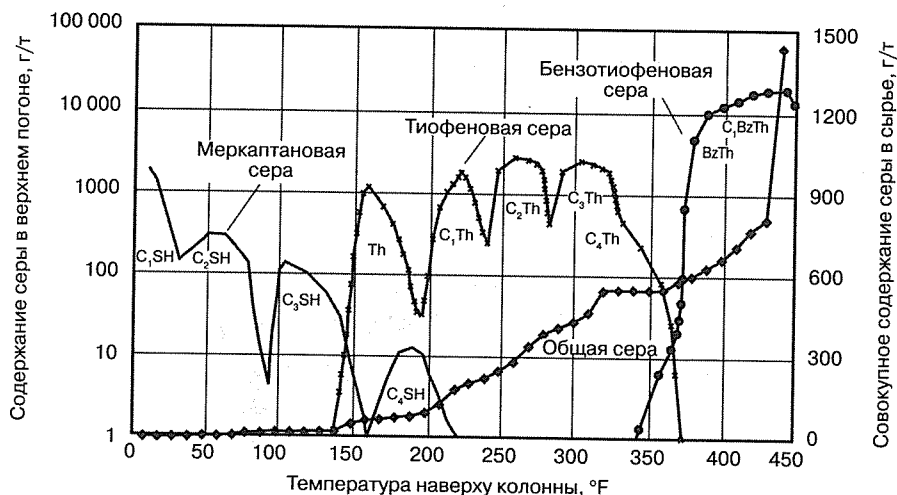


Рис. 11.6.4. Сера в бензиновых фракциях FCC

Таблица 11.6.1. Свойства промышленно производимых бензиновых фракций FCC

	Проба бензиновых фракций FCC							
	A	B	C	D	E	F	G	H
Плотность по шкале API	57,0	42,4	58,0	49,6	57,6	58,1	54,3	53,6
Разгонка по D2887, °F (°C):								
НК	38 (3,3)	127 (53)	35 (2)	120 (49)	28 (-2)	50 (10)	41 (5)	55 (13)
50% выкипания	231 (110)	287 (140)	232 (111)	264 (129)	219 (104)	224 (107)	253 (123)	230 (110)
КК	447 (230)	476 (247)	465 (240)	402 (205)	475 (246)	471 (244)	477 (247)	484 (251)
Содержание углеводородов, %масс.:								
н-парафины	3,1	2,2	4,9	3,2	7,0	4,5	3,5	5,5
изопарафины	22,1	12,5	21,0	19,4	31,1	24,2	21,8	17,4
нафтенy	10,4	10,6	8,0	10,4	9,5	7,8	6,5	7,6
олефины	33,8	15,4	33,0	26,3	19,3	30,1	30,3	28,5
ароматические	26,8	56,7	32,0	39,7	31,2	32,1	34,4	38,9
неароматические C <sub>12+</sub>	3,8	2,6	1,1	1,0	1,9	1,3	3,5	2,1
Типы соединений серы по D5623, г/г:								
меркаптаны	0	1	57	17	29	84	30	257
тиофены	31	12	29	73	51	64	71	61
замещенные тиофены	305	331	217	885	468	599	701	3498
бензотиофены	61	43	128	43	223	251	463	30
замещенные бензотиофены	82	147	312	40	654	628	1559	244
сульфиды, дисульфиды	2	0	2	7	3	4	2	30
другие соединения серы	8	0	0	39	0	36	242	235
суммарное содержание серы	489	534	745	1104	1428	1666	3068	4355

компоненты содержат преимущественно меркаптановую серу, тогда как в промежуточных компонентах сера содержится большей частью в тиюфеновых, а в тяжелых — в бензотиофеновых соединениях.

Данные рис. 11.6.5 подчеркивают другую уникальную особенность бензиновых фракций крекинга. Два основных типа, которые определяют октановое число — олефины и ароматические углеводороды, — также распределены неравномерно. Ароматические соединения сконцентрированы в тяжелых фракциях, тогда как более легкие фракции содержат главным образом олефиновые соединения. В результате различий в октановых числах и распределении этих компонентов промежуточные бензиновые фракции, как правило, имеют более низкое дорожное октановое число, чем легкие и тяжелые фракции.

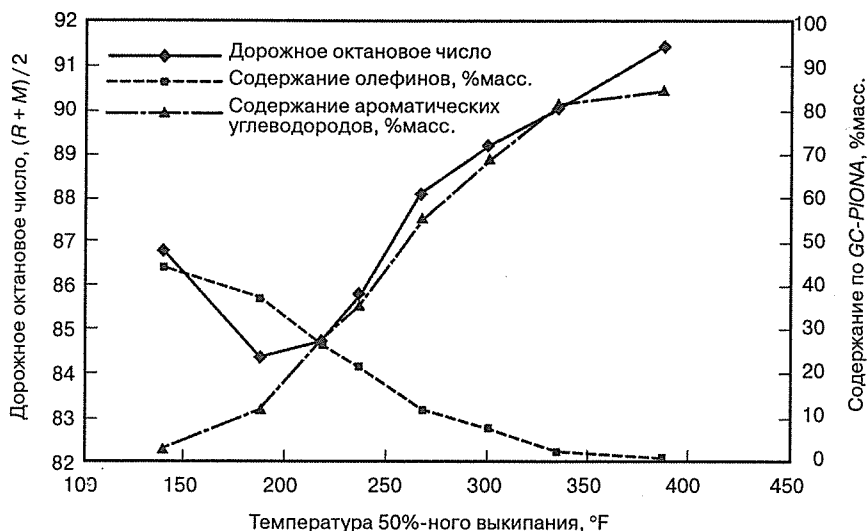


Рис. 11.6.5. Распределение октанового числа в компонентах бензиновых фракций FCC

## ПУТИ СНИЖЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ СЕРЫ В БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЯХ FCC

Прежде чем вводить в схему переработки новые технологические установки, следует рассмотреть и другие возможности снижения содержания серы в бензиновых фракциях крекинга. Например, производители установок FCC заявляют о возможности снижения содержания серы на величину от 20 до 30% [2] путем применения катализаторных добавок. Эти добавки способны снижать количество тиюфенов и алкилтиюфенов, не оказывая существенного влияния на содержание бензотиюфенов и алкилбензотиюфенов, обычно очень стабильных в условиях процесса крекинга.

На качество бензиновых фракций крекинга может повлиять и изменение жесткости рабочих условий процесса или активности катализатора. Как показывает рис. 11.6.6, повышение жесткости изменяет распределение молекул, преобразуя большее количество тяжелых олефинов и давая продукт с более низким суммарным содержанием олефинов. При повышении жесткости условий выход СНГ растет, тогда как выход бензина, ЛГ и осветленного масла падает. Если секция концентрирования газа установки способна



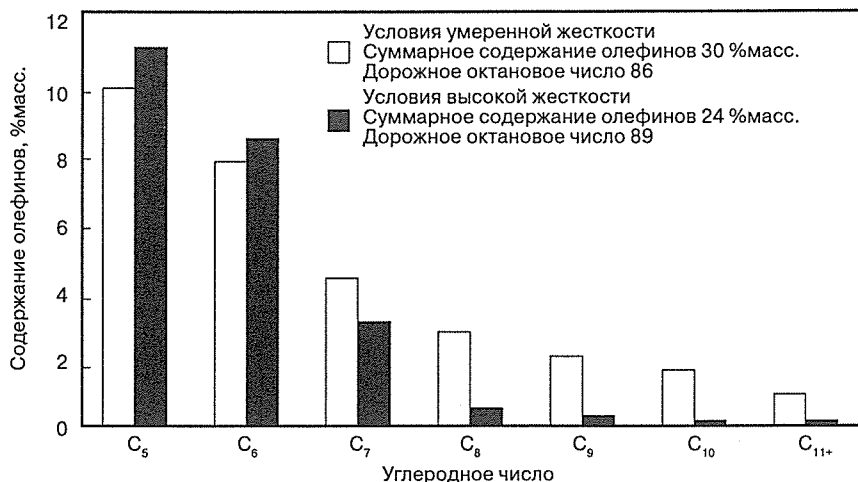


Рис. 11.6.6. Влияние жесткости рабочих условий на содержание олефинов в продукте процесса FCC

перерабатывать дополнительное количество СНГ, повышение жесткости условий может оказаться целесообразным для повышенного производства алкилата или полимеризационного бензина, компенсирующего потерю МТБЭ и улучшающего индекс прогреваемости (дистилляционный индекс) бензина<sup>1</sup>. И наконец, при повышении жесткости рабочих условий в результате дополнительного выхода ароматических углеводородов и изоалканов увеличивается октановое число бензиновых фракций, хотя при этом растёт и содержание серы вследствие более глубокого превращения ЛГ.

Содержание серы уменьшается и при снижении КК бензиновых фракций. Например, при снижении ее на 50 °F (с 430 до 380 °F) содержание серы может упасть на 40%; при этом доля ароматических уменьшается на величину до 25%. К сожалению, такой способ неблагоприятно влияет на экономические показатели НПЗ, так как снижаются выход бензина и его октановое число, а взамен этого увеличивается выход менее ценного дизельного продукта (ЛГ).

Как правило, все обозначенные техники неспособны понизить содержание серы до очень низких величин, предписываемых новыми требованиями к качеству бензина. Поэтому, хотя эти способы и могут сыграть определенную роль в общей стратегии предприятия, потребуются дополнительные методы снижения содержания серы. Поставщики технологий откликнулись на эту потребность, разработав широкий спектр процессов, предназначенных для снижения содержания серы в бензиновых фракциях крекинга. Эти процессы делятся на две общие категории:

- удаляющие серу из сырья FCC (предварительная обработка);
- удаляющие серу из продукта FCC (заключительная обработка).

<sup>1</sup> Индекс прогреваемости (*Gasolin's Driveability Index*, или *Distillation Index*) определяется по уравнению  $DI = 1,5T_{10} + 3,0T_{50} + T_{90}$ , где  $T_{10}$ ,  $T_{50}$  и  $T_{90}$  — температуры выкипания (в °F) 10, 50 и 90% бензина соответственно. DI определяет взаимосвязь между работой двигателя и фракционным составом бензина. — Примеч. науч. ред.

## ПРЕДВАРИТЕЛЬНАЯ ОБРАБОТКА БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ FCC

Предварительная обработка сырья для FCC гидроочисткой или гидрокрекингом в условиях низкой жесткости показала себя экономически целесообразным способом снижения серы в бензиновых фракциях [3]. Кроме того, она позволяет извлечь выгоду из повышенного выхода бензина и СНГ, пониженного коксообразования и существенно более низкого уровня выбросов  $\text{SO}_x$  с установки FCC.

Типичные условия и затраты на гидроочистку при предварительной обработке сырья и заключительной обработке продукта процесса показаны в табл. 11.6.2. Наиболее заметное различие между этими двумя подходами — значительно большая необходимая пропускная способность при предварительной обработке, так как приходится перерабатывать весь объем сырья. Вследствие большей жесткости рабочих условий установки предварительной обработки потребляют больше катализатора и водорода. Вместе с тем это влечет за собой снижение содержания азота в бензиновых фракциях и ЛГ, а также упрощение их гидропереработки. Целесообразность предварительной обработки возрастает в том случае, если можно выгодно повысить производительность установки FCC вследствие частичного превращения на установке предварительной обработки.

**Таблица 11.6.2.** Сравнение показателей предварительной обработки сырья и заключительной обработки продукта FCC

	Предварительная обработка сырья	Десульфуризация бензиновых фракций
Расход сырья, барр./сут	55 000	30 000
Давление в реакторе	Базовое	Базовое $\times 0,3$
Расход $\text{H}_2$ в н. у., фут <sup>3</sup> (м <sup>3</sup> ) на баррель	600 (16,8)	50–200 (1,4–5,6)
Капитальные затраты в пределах границ установки, млн долл.	170	23

Экономические показатели предварительной обработки сырья FCC часто оказываются весьма привлекательными. К сожалению, реализации таких проектов нередко препятствуют ограниченные возможности капиталовложений. Несмотря на то что вариант переработки бензиновых фракций снижает прибыль предприятия, часто выбирают именно его, так как он требует наименьших капитальных затрат.

## ОКОНЧАТЕЛЬНАЯ ОБРАБОТКА БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ FCC

В предшествующих попытках снижения содержания серы в бензине упор делался на традиционные установки гидроочистки бензиновых фракций, что объяснялось их успешным применением при удалении серы, особенно из сырья с низким содержанием олефинов, например из прямогонных бензиновых фракций. Однако, когда требовалось на этих же установках перерабатывать сырьё с высоким содержанием олефинов, такое как бензиновые фракции коксования и FCC, применяемые катализаторы и условия гидроочистки промотировали также и другие реакции, в том числе насыщения олефинов. Итогом было снижение октанового числа бензиновых фракций, так как олефины имеют более высокое октановое число, чем соответствующие парафины.

Поскольку бензиновые фракции крекинга представляют столь значительную часть смеси бензинов, они дают наибольший вклад в ценность продукта в октано-баррелях. Так как в этом вкладе участвуют и олефиновые, и ароматические компоненты, макси-

мизация октанового числа подразумевает сохранение как можно большего их количества. В отношении ароматических компонентов это не представляет проблемы, так как типичные условия заключительной обработки мало на них влияют. С олефинами ситуация сложнее.

Фактическое снижение октанового числа, которое может произойти при гидроочистке, зависит от множества факторов, в том числе целевой глубины обессеривания, типов и количества олефинов, содержащихся в бензиновых фракциях крекинга, и взаимодействия между различными углеводородными компонентами бензиновых фракций. Как показывают рис. 11.6.7 и 11.6.8, потеря октанового числа, наблюдаемая при насыщении чисто олефиновых компонентов, составляет от 5 до 70 единиц в зависимости от структуры и молекулярной массы олефинов. Потеря октанового числа будет больше для нормальных и тяжелых олефинов, чем соответственно для разветвленных и легких; то же относится и к олефинам с двойными внутренними связями, которые по данному показателю уступают олефинам с концевыми связями. Как показывает рис. 11.6.9, скорость насыщения олефинов тоже зависит от молекулярной массы и структуры, причем тяжелые олефины насыщаются активнее легких, а нормальные — активнее изоолефинов и циклоолефинов.

На практике октановый вклад компонента в бензин может значительно отличаться от октанового числа чистого компонента. На рис. 11.6.10, иллюстрирующем влияние насыщения олефинов на октановое число типичных широких бензиновых фракций крекинга, показано, что на каждый процент насыщения олефинов дорожное октановое число снижается на величину от 0,2 до 0,5 единиц. По этой причине традиционная гидроочистка таких фракций неприемлема, так как потеря октанового числа из-за насыщения олефинов слишком велика.

Хотя легкие олефины при гидроочистке меньше теряют октановое число, распределение олефинов в широких бензиновых фракциях FCC смещено именно в их сторону, о чём свидетельствует рис. 11.6.5. Поэтому гидроочистка легких бензиновых фракций

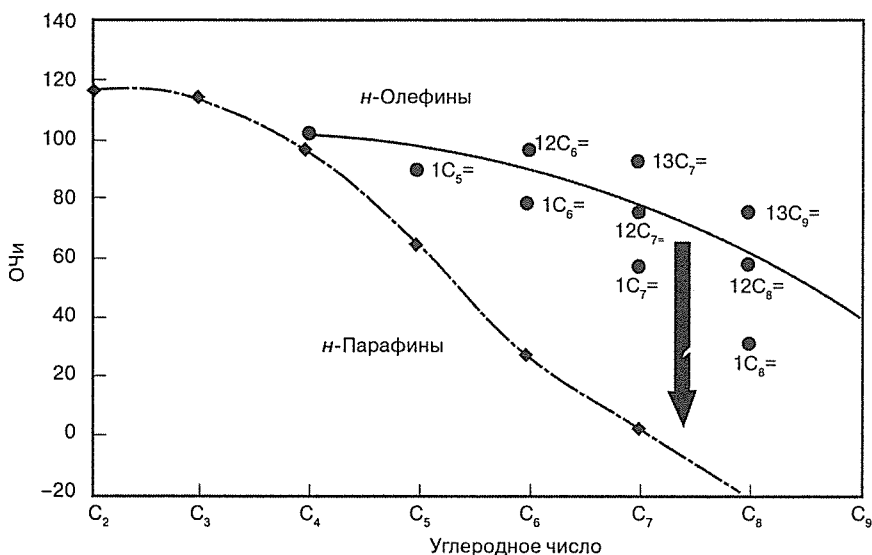
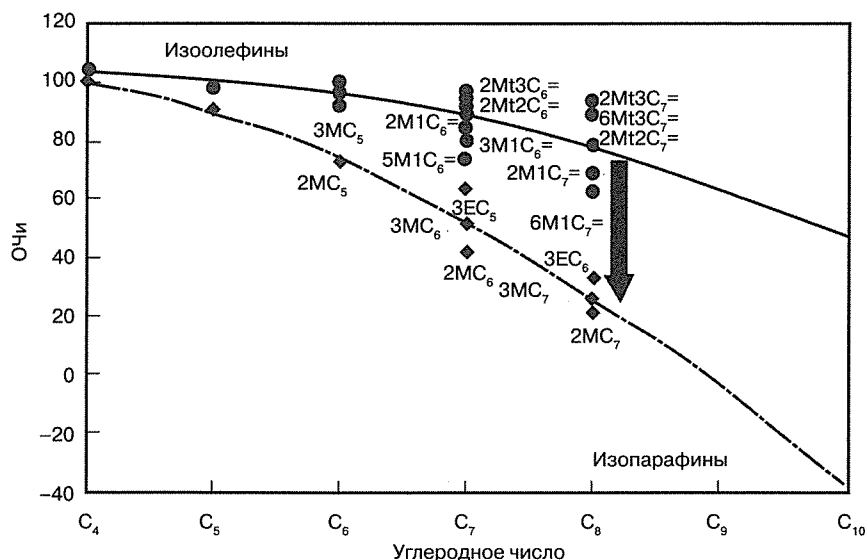
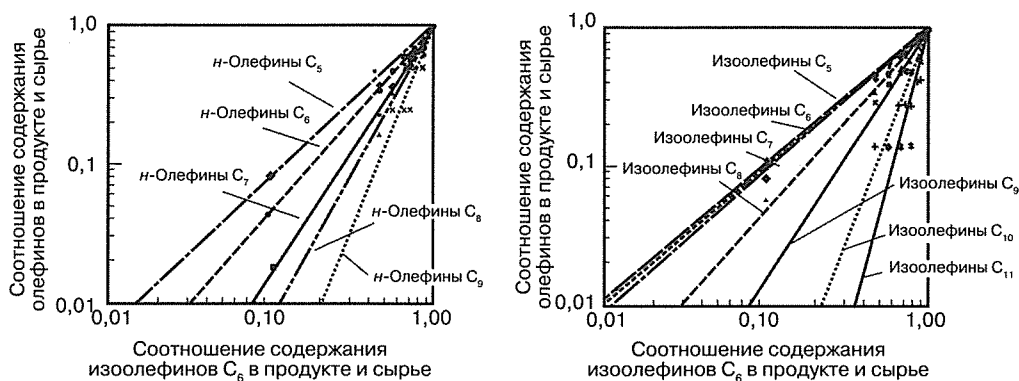


Рис. 11.6.7. Потеря октанового числа при насыщении *n*-олефинов



**Рис. 11.6.8.** Потеря октанового числа при насыщении изоолефинов: М и Е — метильный и этильный радикалы



**Рис. 11.6.9.** Относительная активность насыщения олефинов

может существенно снизить их октановое число — даже несмотря на то, что они содержат в основном меркаптановую серу. К счастью, разделение бензиновых фракций крекинга дает возможность улучшить управление олефинами, используя естественное распределение последних и соединений серы в бензиновых фракциях (табл. 11.6.3).

В табл. 11.6.3 сравниваются экономические показатели гидроочистки широких бензиновых фракций FCC и технологической схемы, предусматривающей разделение этих фракций с последующими экстракцией меркаптановой серы каустиком из легких фракций и гидроочисткой тяжелых фракций с меньшим содержанием олефинов. В рамках показанных в таблице условий разделение бензиновых фракций на легкие и тяжелые улучшило экономические показатели заключительной обработки на 0,36 долл./барр. Это улучшение обусловлено главным образом снижением расхода водорода и меньшей поте-

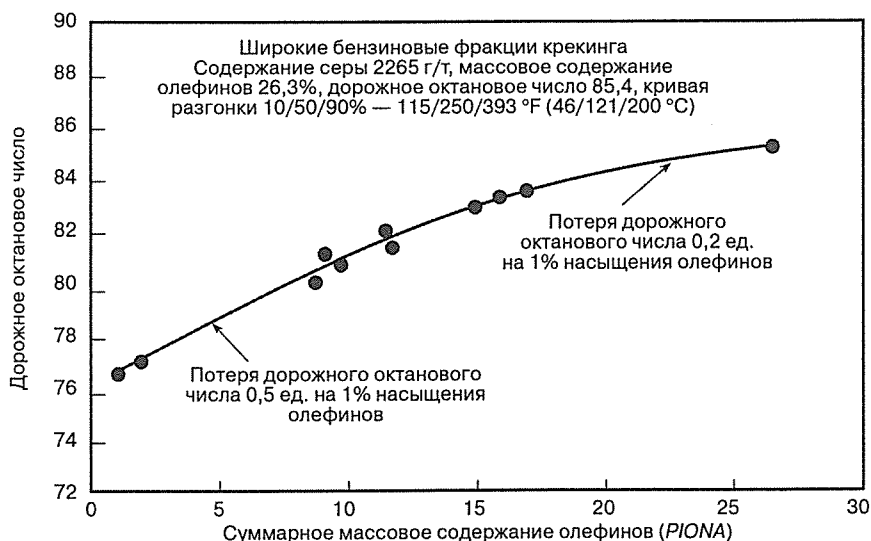


Рис. 11.6.10. Потеря октанового числа при насыщении олефинов

Таблица 11.6.3. Экономическая выгода от разделения бензиновых фракций

Без разделения	С разделением
Капитальные затраты 680 долл./барр.	Капитальные затраты 700 долл./барр.
Расход $H_2$ в н. у. 200 фут <sup>3</sup> (5,6 м <sup>3</sup> ) на баррель	Расход $H_2$ в н. у. 125 фут <sup>3</sup> (0,7 м <sup>3</sup> ) на баррель
Потеря октанового числа 2,1	Потеря октанового числа 1,4
Экономическая выгода от снижения расхода $H_2$ и меньшей потери октанового числа* 0,36 долл./барр.	

\* Исходя из эксплуатационных затрат 0,25 долл. на октано-баррель и себестоимости водорода 250 долл. за 1 млн фут<sup>3</sup> в н. у.

рей октанового числа вследствие исключения гидроочистки легких олефинов. Данный пример подчеркивает главное преимущество, даваемое разделением бензиновых фракций при комплексной заключительной обработке, — возможность разделять олефины и соединения серы по интервалам их кипения. Эта возможность предоставляет дополнительную гибкость при переработке, позволяя подойти к обессериванию и управлению октановым числом практически на молекулярном уровне.

## РЕГУЛИРОВАНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ОЛЕФИНОВ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ЛЕГКИХ БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ FCC

Экономически эффективное удаление меркаптанов из легких бензиновых фракций крекинга без потери октанового числа можно осуществлять несколькими способами. В их число входят экстракция раствором каустика и демеркаптанизация. На выбор того или иного способа влияют множество факторов, в том числе количество серы и типы ее соединений в бензиновых фракциях, стабильность сырья (отсутствие склонности к полимеризации), требования к содержанию серы в продукте и имеющееся оборудование.

### Экстракция серы каустиком

В предшествующем примере для удаления из легких бензиновых фракций значительной части извлекаемой меркаптановой серы применялась установка экстракции каустиком. Это, возможно, наиболее распространенный подход к удалению меркаптанов. Экстракция меркаптанов из бензина начиналась еще в те времена, когда для улучшения октанового числа применялись такие добавки, как тетраэтил- и тетраметилсвинец. При снижении содержания серы в бензине улучшалась его восприимчивость к добавкам, и можно было уменьшить их количество, требуемое для получения данного октанового числа. Сегодня, когда свинецсодержащие добавки практически нигде не применяются, целью технологии экстракции каустиком стало удаление меркаптановой серы с тем, чтобы бензин отвечал более жестким нормам содержания серы.

Среди процессов экстракции каустиком преобладает технология *Mercox* компании *UOP* [4]. Она основана на способности металлоорганического катализатора промотировать окисление меркаптанов до дисульфидов. Центральным компонентом установки *Mercox*, схема которой показана на рис. 11.6.11, является многоступенчатая экстракционная колонна с высокоэффективными скоростными тарелками патентованной конструкции, способная давать глубину извлечения легких меркаптанов, приближающуюся к 100%. Низкомолекулярные меркаптаны удаляются путем контакта с регенерированным раствором каустика, содержащего небольшое количество растворимого реагента. Отработанный раствор регенерируют окислением кислорода воздуха, который также преобразует извлеченные меркаптаны в дисульфиды. Последние можно затем извлечь промывкой, в результате чего получают практически не содержащие меркаптанов, дающие отрицательную докторскую пробу бензиновые фракции. Дисульфидное масло и промытые бензиновые фракции отстаивают и направляют на повторную переработку.

Так как в процессе *Mercox* не происходит насыщения олефинов, желательно извлечь их как можно больше с легким верхним погоном колонны разделения бензиновых фракций. К сожалению, с увеличением молекулярной массы и разветвленности меркаптанов эффективность их экстракции падает. Вследствие этого количество легких бензиновых фракций крекинга, пригодных к переработке на экстракционной установке *Mercox*, сни-

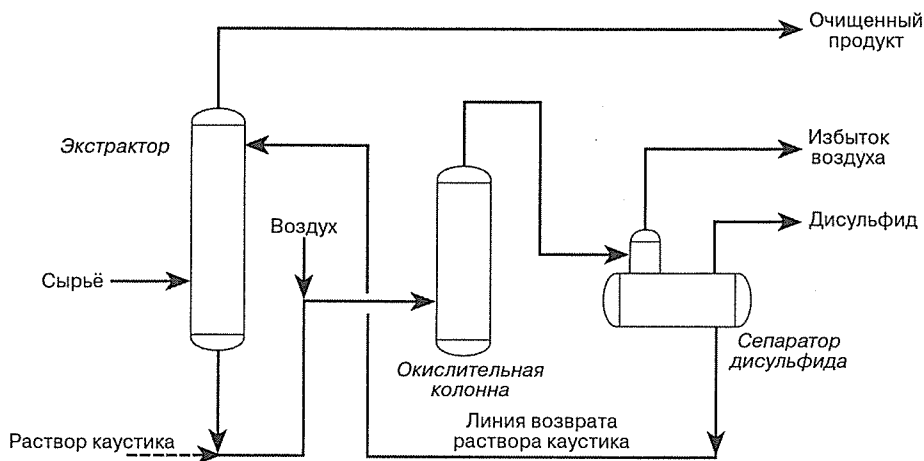


Рис. 11.6.11. Технологическая схема процесса *Mercox* компании *UOP*

жается при уменьшении требуемого уровня содержания серы в бензине. Оптимальное управление олефинами предполагает максимизацию количества неэкстрагируемых соединений серы, а значит и количества олефинов, содержащихся в продукте установки *Merox*, до уровня, который не превышает целевой уровень содержания серы. При таком подходе снижается до минимума количество олефинов в тяжелой бензиновой фракции. Ключевую роль в определении оптимальной температуры КК легкой фракции играют эксплуатационные и опытные данные, так как соединения серы в той или иной степени проявляют неидеальное поведение при фракционировании. Для извлечения легкой бензиновой фракции, содержащей главным образом меркаптановую серу, а также некоторое количество тиофеновой, идеальным обычно считается КК около 150 °F (65 °C).

### Демеркаптанизация

Для удаления меркаптанов из легких бензиновых фракций можно применять и технологию демеркаптанизации. В отличие от экстракции каустиком, в реакциях демеркаптанизации происходит окисление двух меркаптановых соединений серы с образованием не имеющего запаха дисульфида. Последний обычно остается в бензиновой фракции. Хотя при этом содержание серы фактически не снижается, получаемый продукт дает отрицательную докторскую пробу.

Как показано на рис. 11.6.12, для снижения содержания серы в легких бензиновых фракциях *FCC* можно использовать технологию *Sweetfrac*, просто задействуя установку демеркаптанизации *Merox* до колонны разделения бензиновых фракций. При этом дисульфиды, образующиеся в процессе демеркаптанизации и имеющие значительно более высокую температуру кипения, чем соответствующие меркаптаны, в колонне разделения переходят в тяжелую фракцию. Эти дисульфиды, легко поддающиеся гидроочистке, на последующей установке гидропереработки преобразуются в  $H_2S$ . Таким образом, легкие фракции, отбираемые из колонны разделения, практически не содержат меркаптанов и без всякой переработки могут быть направлены в парк смешения бензинов. Кроме того, демеркаптанизация бензиновых фракций до колонны разделения позволяет поднять границу кипения легкой фракции и тем самым получить больше олефинов в ее составе, так как удаление меркаптанов таким способом не сопровождается проблемами эффективности экстракции и оставления серы в продукте.

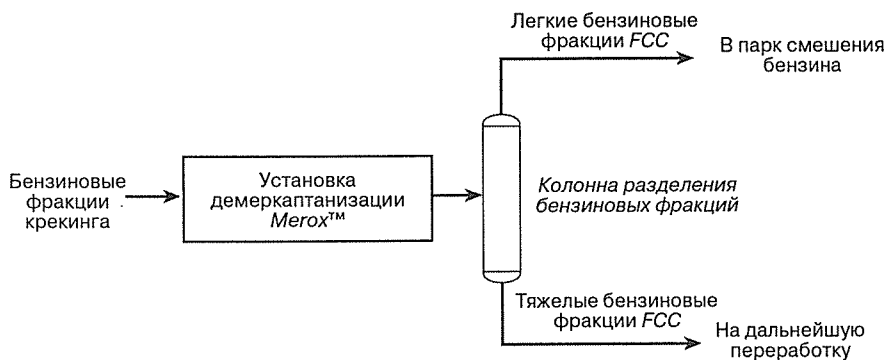


Рис. 11.6.12. Технологическая схема процесса *Sweetfrac* компании *UOP*

## РЕГУЛИРОВАНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ОЛЕФИНОВ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ТЯЖЕЛЫХ БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ FCC

Как было обозначено выше, разделение бензиновых фракций позволяет сконцентрировать основную массу соединений серы в меньшем объеме. Полученную тяжелую фракцию, содержащую значительно меньше олефинов, можно переработать отдельно от легкой. Такой подход позволяет получить определенный контроль над октановым числом при заключительной переработке бензиновых фракций, так как гидроочистке подвергается лишь тяжелая фракция, что уменьшает ту часть потерь октанового числа, которая вызвана насыщением легких олефинов.

Хотя есть несколько вариантов удаления меркаптановой серы из легких бензиновых фракций без насыщения олефиновых компонентов, извлекаемую долю легкой фракции часто ограничивают неэкстрагируемая тиофеновая сера и целевая глубина обессеривания. По этим причинам разработано несколько технологий избирательного превращения серы с минимальным насыщением олефинов.

### Избирательная гидроочистка тяжелых бензиновых фракций

Среди процессов, рассчитанных на уменьшение насыщения олефинов при гидроочистке, преобладают технологии избирательной гидроочистки [5, 6]. Снижение насыщения олефинов в этих технологиях достигается соответствующим подбором катализатора, схемы и условий процесса гидроочистки. Ранее в этих технологиях применялась одноступенчатая схема процесса, весьма похожая на схему традиционной установки гидроочистки. Но так как реакции насыщения олефинов сильнее зависят от давления, чем реакции обессеривания, применяются меньшие давления (от 200 до 400 фунт/дюйм<sup>2</sup> (14–28 кг/см<sup>2</sup>)) и катализаторы с меньшим содержанием металлов.

На рис. 11.6.13 показана зависимость между скоростями реакций обессеривания и насыщения олефинов для обычных и избирательных процессов гидроочистки. Эти зависимости нелинейные и убыстряются с ростом глубины обессеривания. Поскольку при

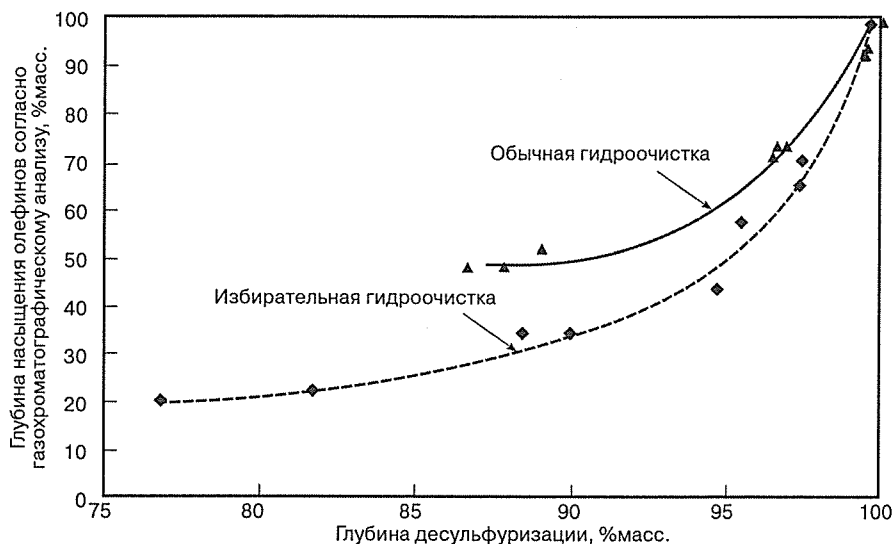


Рис. 11.6.13. Насыщение олефинов при обычной и избирательной гидроочистке



большей глубине обессеривания насыщение олефинов происходит быстрее, производитель вынужден смириться с ростом потерь октанового числа при более глубокой десульфуризации, требуемой для соответствия низким нормам содержания серы в бензине. Еще одна проблема избирательной гидроочистки — промотирование реакций рекомбинации меркаптанов, когда  $\text{H}_2\text{S}$ , образующийся в реакциях десульфуризации, комбинирует с непрореагировавшими олефинами, образуя новые меркаптаны с большей молекулярной массой. Эти рекомбинированные меркаптаны увеличивают содержание серы в гидроочищенном продукте, так как они трудно поддаются экстракции каустиком.

В присутствии катализатора гидроочистки реакции рекомбинации меркаптанов протекают очень быстро и достигают равновесия, которое смещается вправо с увеличением содержания олефинов в продукте и парциального давления  $\text{H}_2\text{S}$  и снижением давления на выходе реактора. Так как основная задача избирательной гидроочистки предусматривает максимизацию содержания олефинов в продукте, единственными факторами в работающей установке, способными заметно изменить парциальное давление  $\text{H}_2\text{S}$ , являются содержание серы в сырье и целевая глубина обессеривания. На рис. 11.6.14 показаны равновесные уровни рекомбинации меркаптанов, возникающие в типичных условиях избирательной гидроочистки, при различном содержании серы в бензиновых фракциях крекинга. Кривые на рисунке свидетельствуют о том, что при нормальных температурах избирательной гидроочистки — от 500 до 650 °F (от 260 до 343 °C) — способность достигать низких уровней равновесной рекомбинации снижается с увеличением содержания серы в сырье. В результате при определенных сочетаниях качества сырья и рабочих условий равновесные уровни рекомбинации меркаптанов могут превысить целевое содержание серы в бензине, что ограничивает возможность производства продукта со сверхнизким содержанием серы.

Однако рис. 11.6.14 показывает также, что содержание превращенных меркаптанов можно снизить повышением температуры на выходе реактора. К сожалению, при этом происходит повышение уровня насыщения олефинов, уменьшение октанового числа продукта и в конечном счете снижение гибкости переработки, так как потеря окта-



Рис. 11.6.14. Равновесные уровни рекомбинации меркаптанов

нового числа привязывается к содержанию олефинов и превращенных меркаптанов. Повышенные температуры сокращают длительность цикла, так как в этих условиях те же факторы, которые благоприятствовали улучшенной избирательности к олефинам (пониженное содержание металлов в катализаторе и меньшее рабочее давление), способствуют нестабильности катализатора. По этим причинам рабочие условия избирательной гидроочистки являют собой компромисс между избирательностью к олефинам и длительностью цикла службы катализатора.

### Процессы избирательной гидроочистки второго поколения

Предлагалось несколько подходов к снижению уровней превращенных меркаптанов, наблюдающихся при повышенной глубине обессеривания (последняя необходима для производства бензина со сверхнизким содержанием серы). В некоторых из них проблема решалась добавлением второй ступени избирательной гидроочистки, жидкостного сепаратора между ступенями и колонны промывки циркулирующего газа [7]. В полученной двухступенчатой схеме «второго поколения» парциальное давление  $H_2S$  на выходе реактора второй ступени снижается удалением  $H_2S$ , образующегося на первой ступени. Хотя этот способ несколько улучшает избирательность процесса, так как  $H_2S$  ингибирует реакции десульфуризации сильнее, чем реакции насыщения олефинов, суммарная стоимость второго реактора, сепаратора, скруббера циркулирующего газа и дополнительного оборудования тепловой интеграции увеличивает капитальные затраты на 30–40% по сравнению с одноступенчатой конструкцией.

В другом способе повышения скоростей десульфуризации при приемлемом уровне рекомбинации меркаптанов в одноступенчатую схему избирательной гидроочистки вместо второй ступени обессеривания добавляется ступень экстракции каустиком, в которой применяется этаноловый ускоритель растворения [8]. Сообщалось о достижении глубины удаления меркаптанов до 90%. Дополнительные капиталовложения составляют 35–50% от стоимости одноступенчатой установки избирательной гидроочистки.

### Реакционная дистилляция

Еще один способ снижения глубины насыщения олефинов при гидроочистке предусматривает реакционную дистилляцию. Избирательным реакциям гидроочистки способствует естественный градиент температур в каталитической дистилляционной колонне [9]. При таком подходе легкие бензиновые фракции подвергаются гидроочистке наверху реакционной дистилляционной колонны, где условия гидроочистки наиболее мягкие (низшая температура). Так как эта фракция содержит наиболее легко удаляемую гидроочисткой серу и большую часть олефинов бензиновых фракций, снижаются насыщение олефинов и потеря октанового числа. Тяжелая фракция с меньшим содержанием олефинов, включающая наиболее стерически затрудненные соединения серы, избирательно гидроочищается в условиях возрастающей жесткости (при возрастающей температуре) в нижних секциях колонны.

Как и при обычной гидроочистке, требуемые температуры реакционной дистилляции зависят от таких факторов, как типы соединений серы, относительные скорости их обессеривания и целевое содержание серы в продукте. Для мягких условий гидроочистки капитальные затраты на реакционную дистилляцию часто бывают меньше, чем на альтернативные способы, так как колонна работает одновременно как реактор и как разделитель. Но для достижения глубокого обессеривания, необходимого для производства бензина со сверхнизким содержанием серы, к колонне необходимо подводить

больше теплоты. Такая мера продиктована промотированием реакций десульфуризации и означает повышение температуры в колонне. Так как в рамках данной технологии температура реакции и внутри колонны одна и та же, ее повышение влечет за собой увеличение глубины насыщения олефинов и снижение октанового числа продукта. Чтобы избежать чрезмерного насыщения олефинов при повышенных температурах, когда требуется глубина обессеривания, превышающая примерно 90%, в схему приходится добавлять дополнительный реактор. Хотя предлагались и другие технологии реакционной дистиляции, например извлечение и независимая переработка промежуточных фракций продукта, они еще больше увеличивают затраты на процесс.

### Избирательное гидропревращение

Так как для реакций рекомбинации требуется определенная концентрация олефинов и  $H_2S$ , уменьшением той или другой можно снизить уровень серы в рекомбинационных соединениях. При избирательной гидроочистке это достигается добавлением второй реакционной ступени и скруббера циркулирующего газа для уменьшения парциального давления  $H_2S$ . Другой подход — снизить концентрацию олефинового реагента. К сожалению, он может привести к существенной потере октанового числа, так как ни одна из реакций, промотируемых катализаторами традиционной гидроочистки, не восстанавливает октановое число.

Разработаны технологии, позволяющие вернуть потери октанового числа от насыщения олефинов. *UOP* и *PDVSA-Intever* совместно разработали процесс гидропревращения *ISAL*, технологическая схема которого показана на рис. 11.6.15. Он предназначен для обессеривания и одновременно ограничения потерь октанового числа посредством применения системы с двумя катализаторами с неподвижным слоем, работающей по одноступенчатой схеме, весьма похожей на схему традиционной установки гидроочистки. Такая система насыщает олефиновые компоненты сырья, а затем восстанавливает октановое число, промотируя улучшающие его реакции. В этой технологии жесткость рабочих условий, требуемая для достижения определенного октанового числа продукта,

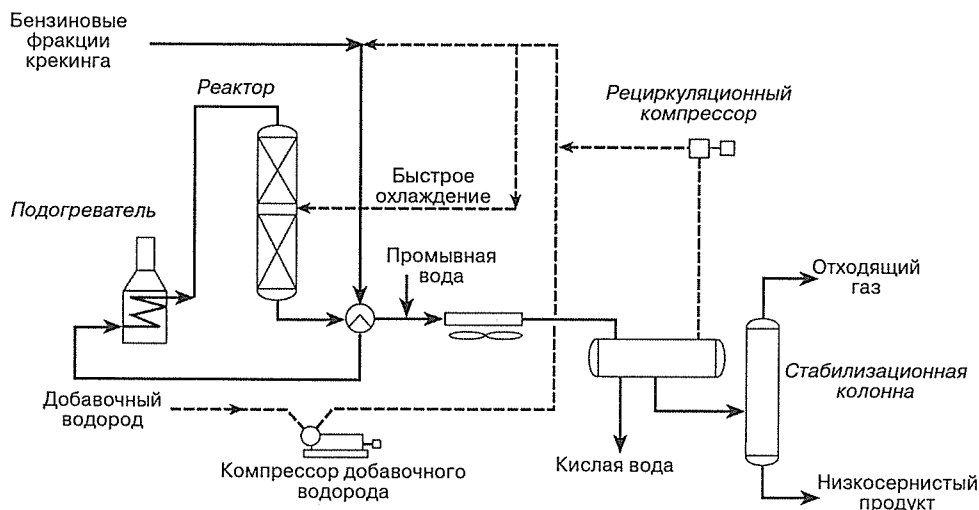


Рис. 11.6.15. Технологическая схема процесса *ISAL*

зависит от нескольких факторов, в том числе молекулярной структуры сырья и содержания олефинов в нем. Подобно процессу риформинга, повышенная жесткость рабочих условий способствует увеличению октанового числа за счет дополнительного превращения в легкий углеводородный продукт, в основном из интервала кипения СНГ. Эта связь между выходом и октановым числом позволяет оптимизировать работу установки и добиться достижения целевого октанового числа.

Эта технология устраняет проблемы превращенной серы, так как в ходе процесса происходит насыщение олефинов. При промышленной эксплуатации процесса получены бензиновые продукты с отрицательной докторской пробой и общим содержанием серы менее 5 г/т. Однако превращение в легкие продукты, в зависимости от восстанавливаемой величины октанового числа, может оказаться неприемлемым. Поэтому желательно фракционировать сырьё, чтобы удалить из фракции легкие олефины. Это поможет снизить жесткость рабочих условий и улучшить выход продукта.

## ИЗВЛЕЧЕНИЕ ПРОМЕЖУТОЧНОЙ БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ FCC

Выше было показано, что разделение бензиновых фракций крекинга на легкие и тяжелые улучшает экономические показатели заключительной обработки, снижая потери октанового числа и расход водорода. В случае полностью интегрированного НПЗ разделение бензиновых фракций играет важную роль в общей схеме заключительной обработки бензина, давая возможность как разделять олефины и типы соединений серы по интервалу их кипения, так и подойти к проблемам обессеривания, управления октановым числом и рекомбинации соединений серы практически на молекулярном уровне. К сожалению, количество легких фракций, которое может быть извлечено, часто ограничивается не конструкцией колонны разделения, а количеством неэкстрагируемой серы, присутствующей в сырье колонны.

Рассмотрение типов соединений серы, присутствующих в бензиновых фракциях крекинга, показывает, что наилегчайшим ее соединением, не экстрагируемым каустиком, является тиофен. Истинная температура кипения тиофена, равная 183 °F (84 °C), лежит в интервале кипения более тяжелых, экстрагируемых каустиком меркаптанов C<sub>3</sub> и C<sub>4</sub> (от 163 до 208 °F (73–98 °C)). Следующие по тяжести тиофены — замещенные тиофены C<sub>1</sub> и C<sub>2</sub> — имеют температуры кипения от 235 до 300 °F (113–149 °C), которые должны лежать далеко за пределами интервала кипения этих тяжелых меркаптанов. В действительности данные эксплуатации промышленных установок FCC свидетельствуют о том, что тиофен и более легкие замещенные тиофены кипят в весьма широком интервале, начиная с температур примерно на 40 °F ниже их истинной точки кипения (рис. 11.6.16). Такое неидеальное поведение при дистилляции влечет за собой следующие ограничения. Во-первых, оно ограничивает количество легкой бензиновой фракции, которое может быть извлечено при данном уровне содержания серы в продукте, так как тиофеновые компоненты часто составляют до 25% суммарной серы бензиновых фракций крекинга. Во-вторых, оно ограничивает КК легкой бензиновой фракции, форсируя переход большего количества олефинов в тяжелую фракцию.

Тяжелая бензиновая фракция, выходящая из колонны разделения, будет содержать главным образом тиофеновую и бензотиофеновую серу, а также значительное количество олефинов. Гидроочистка этой фракции с сохранением олефинов затруднена ввиду широкого разброса скоростей десульфуризации данных соединений серы. Хотя при гидроочистке атом серы сравнительно легко удаляется из молекулы тиофена, по мере затруднения доступа к нему скорость десульфуризации падает (рис. 11.6.17). Например,

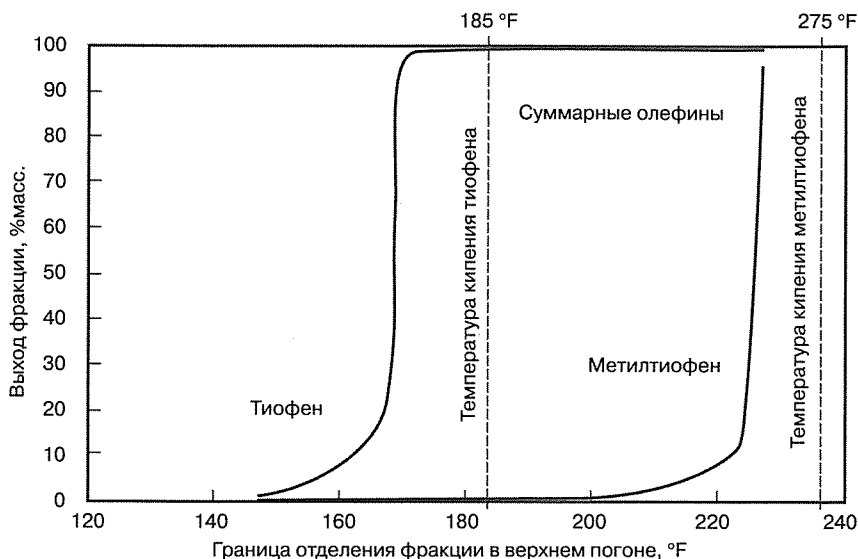


Рис. 11.6.16. Фракционирование тиофеновой серы

скорость десульфуризации для такого стерически затрудненного замещенного тиофена, как 2-метилтиофен, может быть до ста раз меньше, чем для замещенного тиофена с метильной группой, расположенной дальше от атома серы. Аналогично, хотя скорость десульфуризации для бензотиофена может быть более чем в 1000 раз больше, чем для тиофена, некоторые замещенные бензотиофены в действительности труднее поддаются десульфуризации, чем тиофен. Несомненно, количество и тип соединений серы в тяжелой бензиновой фракции существенно влияют на требуемую жесткость условий ее гидроочистки и, следовательно, на количество насыщаемых олефинов.

Будет полезно еще раз взглянуть на температуры кипения различных соединений серы, присутствующих в бензиновых фракциях крекинга. Хотя легко поддающийся гидроочистке тиофен кипит ближе к левому концу интервала кипения бензиновых фракций, стерически более затрудненные замещенные тиофены (с температурой кипения

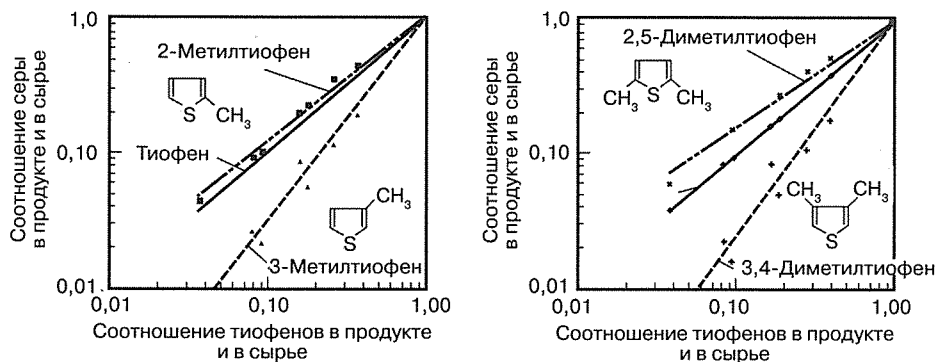


Рис. 11.6.17. Активность тиофеновой серы при гидрообессеривании

примерно от 235 до 290 °F (113–143 °C)) сконцентрированы в средней части интервала. Исходя из типичного распределения олефинов в бензиновых фракциях логично сделать вывод, что отделение тиофенов от стерически более затрудненных соединений серы значительно снизило бы содержание олефинов в тяжелой бензиновой фракции. Извлечение тиофенового компонента, которое легко осуществить добавлением в конструкцию колонны разделения точки отбора бокового погона, приведет к меньшему насыщению олефинов при гидроочистке стерически затрудненных соединений серы и меньшей общей потере октанового числа.

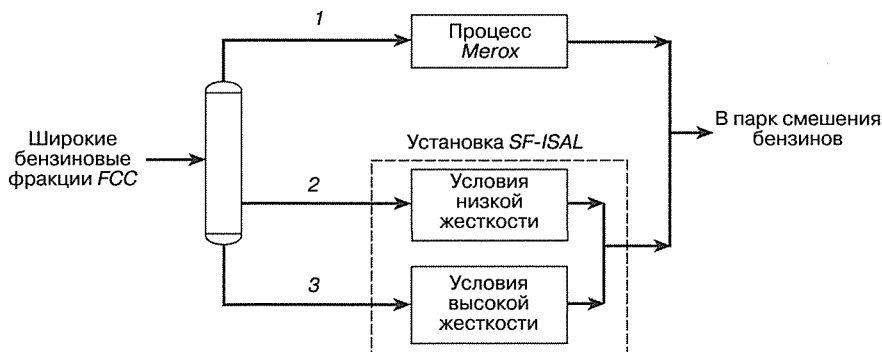
## РЕГУЛИРОВАНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ОЛЕФИНОВ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ПРОМЕЖУТОЧНОЙ БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ FCC

Понимание уникальных свойств тиофенов и легких замещенных тиофенов спровоцировало разработку нескольких технологий, предназначенных для обессеривания промежуточных бензиновых фракций крекинга. Хотя каждая из этих технологий предусматривала сохранение олефинов во фракции, в них применяются широко различающиеся подходы — от избирательной гидроочистки до превращения или экстракции тиофеновых компонентов.

### Избирательная гидроочистка промежуточных фракций

Вследствие нелинейности распределения олефинов и серы в широкой фракции промежуточная бензиновая фракция содержит гораздо меньше серы, чем тяжелая, и меньше олефинов, чем легкая. Всё же олефинов в ней довольно много, и обычная гидроочистка этой фракции, к сожалению, может привести к существенной потере октанового числа.

В зависимости от содержания серы в промежуточной фракции и целевого содержания серы в бензине может оказаться возможной избирательная гидроочистка этой фракции с сохранением октанового числа на достаточно высоком уровне. На практике такую избирательную гидроочистку можно было бы реализовать на автономной установке или на части установки гидропереработки, перерабатывающей тяжелую бензиновую фракцию (рис. 11.6.18), где изображена схема процесса *ISAL* с отдельной переработкой сырья (*SF-ISAL*). Избирательная гидроочистка промежуточной бензиновой фракции (вне зависимости от способа ее реализации) дает гораздо меньше  $H_2S$ , что снижает парциальное давление  $H_2S$  и сокращает интенсивность реакций рекомбинации.



**Рис. 11.6.18.** Применение процесса *SF-ISAL*: 1 — легкая бензиновая фракция; 2 — промежуточная бензиновая фракция; 3 — тяжелая бензиновая фракция

## Превращение тиофенов

При подходящих условиях переработки кислотный катализатор способен промотировать реакцию тиофена с олефинами с образованием более тяжелых алкилированных тиофенов [10]. Так как они лежат выше интервала кипения типичного бензина, их можно путем фракционирования отделить от промежуточной бензиновой фракции, что даст снижение содержания серы в бензине. Соединения серы с более высоким интервалом кипения, полученные фракционированием, затем можно использовать для смешения дизельных топлив, при необходимости подвергнув их гидроочистке.

Хотя было заявлено о более чем 99%-ной глубине удаления серы при таком подходе, вместе с тиофенами могут алкилироваться и другие соединения. Относительные скорости алкилирования бензольных и тиофеновых компонентов достаточно близки, так что определенная потеря ароматических углеводородов из интервала кипения бензина неизбежна. Кинетические расчеты говорят, что в результате структура выхода может сдвинуться от бензинов в сторону дистиллятов на величину до 4%, из-за чего потребуются перерабатывать дополнительное количество дистиллятов. Расход олефинов также снизит выход и октановое число бензиновой фракции. Наконец, необходимость кислотной промывки сырья для защиты твердого кислотного катализатора от органических соединений азота, в сочетании с общими физическими и химическими свойствами, которые должен иметь катализатор, повышает сложность процесса и усугубляет его экологическое воздействие.

## Экстракция тиофена

В нефтехимической промышленности десятилетиями применяются методы извлечения ароматических компонентов из бензиновых фракций риформинга экстракцией такими растворителями, как тетраметилсульфон (сульфолан). Сравнение их физических свойств показывает, что они имеют схожие молекулярные структуры, но значительно различающиеся температуры кипения. Технология экстракции растворителями *Sulfur-X* компании *UOP*, использующая эти их свойства, дает возможность извлекать серу из промежуточной бензиновой фракции крекинга, а также отделять растворитель от извлеченной серы [11].

Как видно из рис. 11.6.19, бензиновая фракция подается в вертикальный экстрактор и поднимается вверх, противоточно нисходящему растворителю. Тиофен, а также меркаптаны и легкие замещенные тиофены избирательно растворяются в экстрагенте, давая низкосернистый компонент смешения бензинов с высоким содержанием олефинов. Растворитель отделяется от серы и углеводородов в регенерационной колонне с паровым ребойлером. Восстановленный растворитель возвращается в экстрактор, а отделяемый в колонне относительно небольшой объем углеводородов, содержащий большую часть серы из исходной промежуточной бензиновой фракции, направляется на дальнейшую переработку.

Так как в этом процессе сера удаляется физическим отделением, а не каталитическим превращением, расхода водорода не происходит. Выход жидкостей составляет практически 100%, а глубина извлечения тиофена и легких замещенных тиофенов превышает 95%. В табл. 11.6.4 приведены сводные технические показатели процесса при переработке промежуточной бензиновой фракции крекинга с интервалом кипения 100–260 °F (38–127 °C), содержащей 400 г/т серы и 45 %об. олефинов. Как показывает таблица, из промежуточной бензиновой фракции можно удалить свыше 98% серы с сохранением более 90% олефиновых компонентов фракции. Эти показатели лучше, чем при избира-

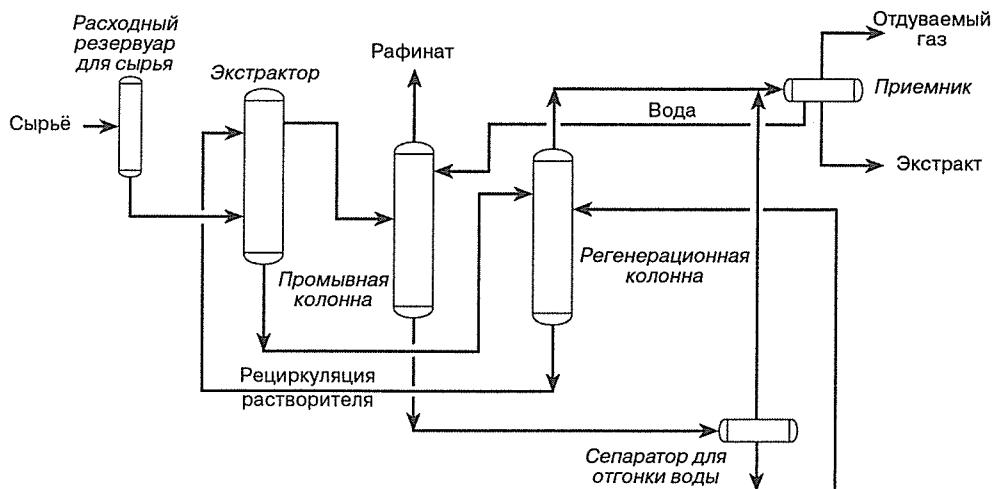


Рис. 11.6.19. Технологическая схема процесса Sulfur-X компании UOP

тельной гидроочистке, когда при той же глубине обессеривания из-за насыщения теряется около трети или более олефинов. Кроме того, нет проблемы рекомбинации меркаптанов, так как в процессе не производится водород.

Таблица 11.6.4. Технические показатели установки Sulfur-X

	Сырьё	Рафинат	Экстракт
Выход, %об. от сырья	100	93,0	7,0
Содержание серы, г/т	400	9	4900
Содержание олефинов, %об.	45	45	45
Глубина удаления серы 98 %масс.			
Удержание олефинов 90 %об.			

## КОМПЛЕКСНЫЕ РЕШЕНИЯ ПО ОБЕССЕРИВАНИЮ БЕНЗИНА

История играет важную роль в процессе познания. Полезное представление о будущих направлениях технологий обессеривания бензина можно получить, рассматривая последовательность их разработки за последние годы. Вначале поставщики технологий отнесли к ужесточению норм содержания серы в бензине как к проблеме, которую можно решить на существующих технологических установках применением лучшего катализатора или более жестких условий. После того как в полной мере была осознана ограниченность такого подхода, стали предлагаться другие технологии. Пытаясь снизить затраты на обессеривание, эти технологии сосредотачивались на однопроцессных решениях, рассчитанных на переработку всего объема бензиновых фракций FCC.

К сожалению, эти однопроцессные решения, как правило, требовали пересмотра при каждом ужесточении требований к содержанию серы в бензине. В одних случаях требовался лишь незначительный пересмотр, предполагающий изменение рецептуры катализатора или рабочих условий. В других случаях необходимая модификация также была достаточно приемлемой, хотя она и требовала дополнительного технологического оборудования или предварительного либо заключительного фракционирования. Но иногда



требовалась серьезная реконструкция, влекущая за собой существенный пересмотр технологической схемы или включение в нее других технологических установок. Что интересно, фракционирование сырья, когда-то считавшееся одной из главных помех, сейчас стало характерной особенностью всякой технологии обессеривания бензина.

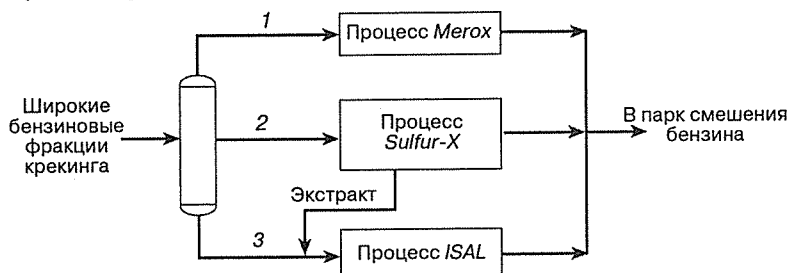
В последние годы произошел еще один сдвиг в технологиях обессеривания бензинов. Он возник из углубленного понимания уникальных свойств компонентов бензиновых фракций, связи между структурой олефинов и потерями октанового числа и широких различий в активности различных соединений серы в реакциях десульфуризации. В результате однопроцессные решения вытесняются комплексными, включающими в себя несколько процессов, каждый из которых выбирается исходя из уникальных свойств бензиновых фракций.

Пример решения, включающего несколько уже рассмотренных технологий заключительной обработки, показан на рис. 11.6.20. Вначале осуществляется разделение перерабатываемых бензиновых фракций, позволяющее разобщить различные олефины и соединения серы по интервалам их кипения. Затем полученные фракции, в зависимости от целевого качества продукта, подвергаются дальнейшей переработке или направляются прямо в парк смешения бензина. Если нужно снизить количество меркаптанов в бензине, можно применить процесс демеркаптанизации или экстракции меркаптановой серы легкой бензиновой фракции каустиком. Если особенно важен контроль октанового числа, из промежуточной фракции экстракцией растворителем удаляется сера с минимальной потерей октанового числа, а экстракт перерабатывается вместе с низкоолефинистой тяжелой бензиновой фракцией в процессе *ISAL*, где осуществляется обессеривание с ограничением потерь октанового числа.

Хотя каждый из процессов на рис. 11.6.20 обладает своими четко выраженными преимуществами, их максимальный вклад в заключительную переработку достигается только их сочетанием. В конечном счете такой комплексный подход дает возможность удалять серу из бензиновых фракций крекинга и управлять октановым числом продукта, сохраняя при этом резервы улучшения гибкости в свойствах сырья и продукта, увеличения коэффициента использования установки, снижения эксплуатационных затрат и повышения объемов производимых компонентов смешения бензина.

## ВЫВОДЫ

Последние законодательные изменения, касающиеся снижения содержания серы в бензине, заставили нефтеперерабатывающие компании и поставщиков технологий сосредоточиться на путях снижения содержания серы в бензиновых фракциях *FCC*. В некоторых случаях удастся приспособить к новым требованиям традиционные технологические



**Рис. 11.6.20.** Комплексное решение по обессериванию бензина: 1 — легкая бензиновая фракция; 2 — промежуточная бензиновая фракция; 3 — тяжелая бензиновая фракция

установки. Чаше же требуются новые технологии, опирающиеся на уникальные свойства бензиновых фракций FCC. В этих случаях выбор наиболее подходящего подхода к обессериванию бензина является сложным, включающим в себя решение целого ряда вопросов.

Чтобы выбор был максимально продуктивным, необходимо разбираться во множестве различных технологий и тонкостях различий между ними. Прежде всего следует установить, не позволит ли существующая установка FCC уложиться в новые нормы содержания серы изменением жесткости рабочих условий, активности катализатора или применением добавок. Если без заключительной обработки бензиновых фракций не обойтись, необходимо детально изучить качество бензиновых фракций крекинга, уделив особое внимание типам и содержанию соединений серы и олефинов. Оценка покажет требуемую глубину обессеривания и поможет решить вопрос о необходимости фракционирования, позволяя в то же время исключить технологии, не отвечающие требованиям и возможностям предприятия, таким как целевое октановое число и доступность водорода.

Затем можно оценить оставшиеся технологии, исходя из других их характеристик и учитывая такие факторы, как капитальные затраты, гибкость в допустимых свойствах сырья и эксплуатационная надежность. И наконец, необходимо отдавать себе отчет в том, что никакая отдельно взятая технология, как правило, не способна отвечать одновременно всем требованиям. Скорее всего, наилучшее комплексное решение по обессериванию обеспечит некоторое сочетание технологий, возможно включающее как предварительную, так и заключительную обработку.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Final Report, 1996 American Petroleum Institute/National Petroleum Refiners Association, Survey of Refining Operations and Product Quality, July 1997.
2. J. A. Francis, C. W. Kuehler, J. A. Gonzalez, and A. P. Humphries, "Catalytic Technology Helps Resolve the Gasoline Sulfur Problem," 21st JPI Refining Conference, Tokyo, Oct. 22–23, 2002.
3. S. W. Shorey, D. A. Lomas, and W. H. Keesom, "Exploiting Synergy between FCC and Feed Pretreating Units to Improve Refinery Margins and Produce Low-Sulfur Fuels," AM-99-55, NPRA Annual Meeting, San Antonio, Tex., Mar. 21–23, 1999.
4. R. A. Meyers, *Handbook of Petroleum Refining Processes*, McGraw-Hill, 1986.
5. T. R. Halbert et al., "Technology Options for Meeting Low Sulfur Mogas Targets," AM-00-11, NPRA Annual Meeting, San Antonio, Tex., Mar. 26–28, 2000.
6. J. L. Nocca and Q. Debuisschert, "Prime G<sub>™</sub>: From Pilot to Startup of World's First Commercial 10 ppm FCC Gasoline," AM-02-12, NPRA Annual Meeting, San Antonio, Tex., Mar. 17–19, 2002.
7. T. R. Talbert et al., "Scanfining<sup>™</sup>: A Commercially Proven Technology for Low Sulfur Gasoline," NPRA Annual Meeting, San Antonio, Tex., Mar. 17–19, 2002.
8. "Exomer<sup>SM</sup> Low Sulfur Gasoline Technology," Technical Information sheet from Merichem, [www.merichem.com](http://www.merichem.com).
9. R. Gardner et al., "Canadian Refinery Starts Up First-of-a-Kind Gasoline Desulfurization Unit," *Oil Gas J.*, 54–58 (June 18, 2001).
10. "BP Announces New Cleaner Gasoline Technology," Press Release, Nov. 16, 2000.
11. L. Zhou et al., "FCC Naphtha Desulfurization by Solvent Extraction," AIChE 2002 Spring Meeting, Mar. 10–14, 2002.

## **Часть XII**

# **ЛЕГКИЙ КРЕКИНГ И КОКСОВАНИЕ**



## Глава 12.1

# ПРОЦЕСС ЗАМЕДЛЕННОГО КОКСОВАНИЯ КОМПАНИИ *CONOCOPHILLIPS*

Гэри К. Хьюз, Мишель И. Вольгенант и Брайан Дж. Дорксен  
*ConocoPhillips Company Coke and Carbon Technology*  
*Ponca City, Oklahoma*

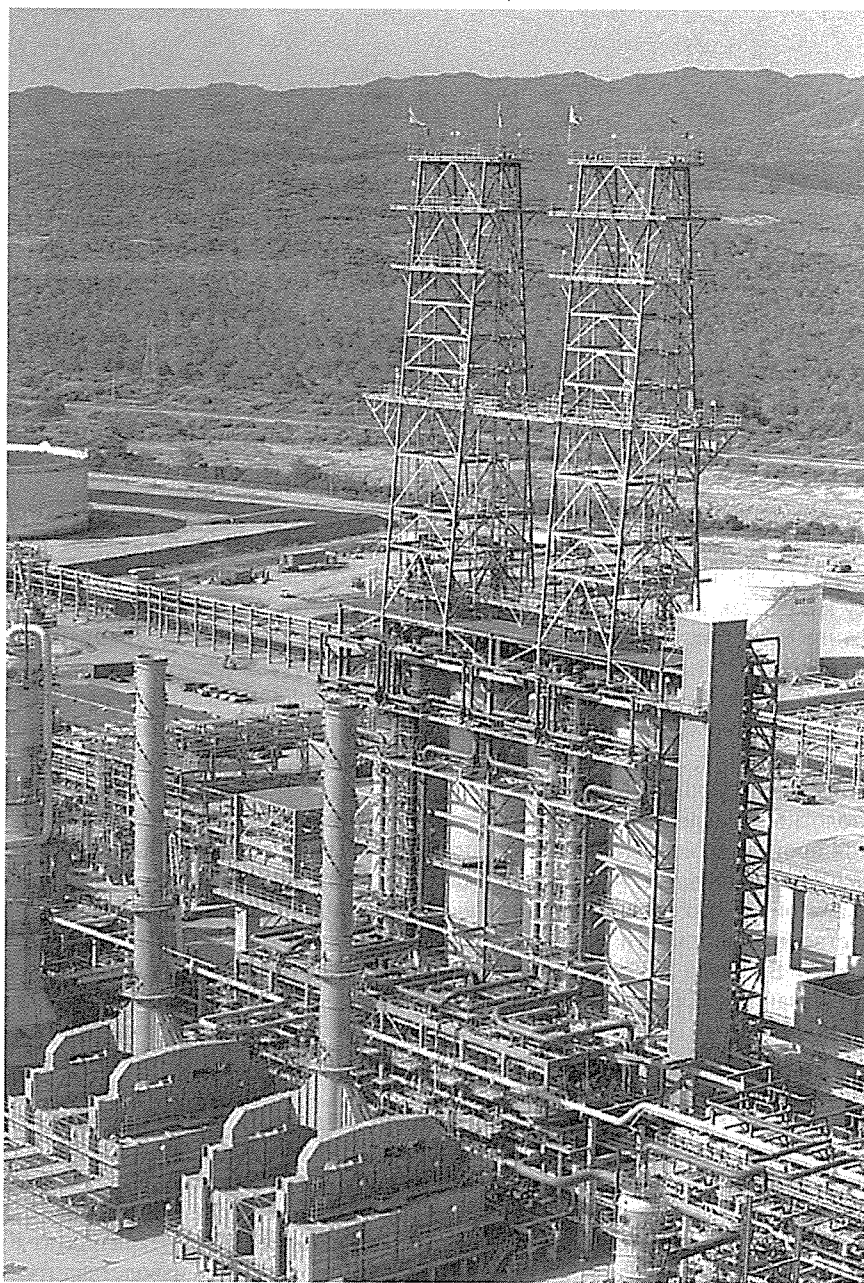
### ВВЕДЕНИЕ

В современной конкурентной среде нефтепереработки замедленное коксование остается ведущей экономически успешной технологией переработки тяжелых нефтяных остатков. На большинстве объектов замедленного коксования выгоднее ограничить выработку кокса, так как его рыночная стоимость по сравнению с другими продуктами коксования невелика. Работу крупных установок коксования постоянно оптимизируют, чтобы при максимальном выходе ценных жидких продуктов и газов повысить гибкость переработки разнообразного сырья. Патентованный процесс замедленного коксования компании *ConocoPhillips* — наиболее эффективный из современных промышленных методов коксования, доступный для применения при проектировании новых и реконструкции существующих объектов.

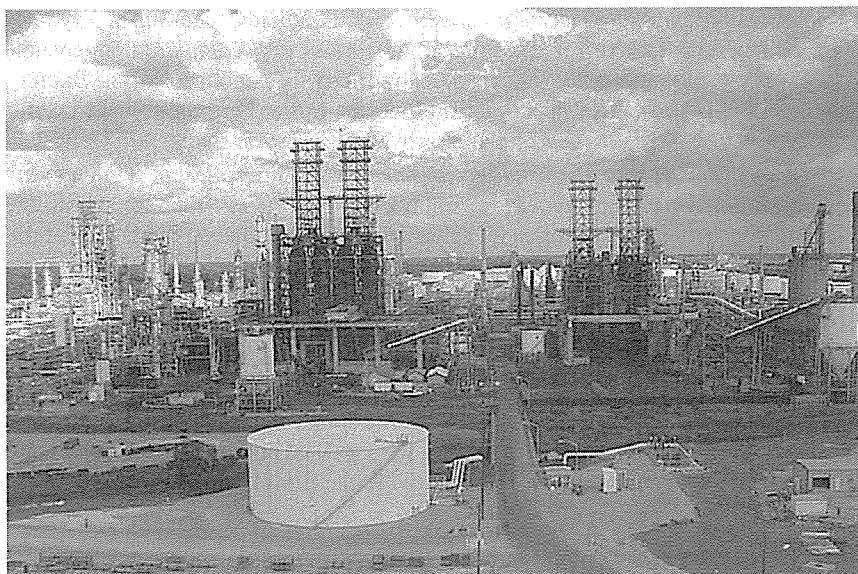
Технология замедленного коксования опирается на патентованные процессы и многолетний производственный опыт компании. Впервые этот процесс был опробован компанией *Conoco* в начале 1950-х гг. в Понка-Сити, штат Оклахома. С тех пор он являлся неотъемлемой частью специализации *Conoco*, преемницей которой стала *ConocoPhillips*<sup>1</sup>. Все собственные мощности по коксованию, сооруженные после 1960 г., *Conoco* проектировала сама. В начале 1980-х гг. *Conoco* начала поставлять свою технологию коксования другим компаниям. Сегодня нефтеперерабатывающие компании всего мира при преобразовании нефтяных остатков используют опыт *ConocoPhillips*. На рис. 12.1.1 показана спроектированная *ConocoPhillips* установка коксования в Венесуэле, введенная в эксплуатацию в начале 2001 г.

За последние 50 лет *ConocoPhillips* приобрела ценный опыт проектирования и эксплуатации установок замедленного коксования (УЗК). Этот опыт позволил ей существенно улучшить экономику, надежность и гибкость процесса. *ConocoPhillips* также является лидером рынка игольчатого кокса высшего качества. На рис. 12.1.2 показаны установки по производству топливного и высококачественного кокса в Лейк-Чарлз, штат Луизиана. Хотя *ConocoPhillips* не занимается поставками технологии производства игольчатого кокса, она применила свой богатый опыт в этой области в процессах производства топливного и анодного кокса. В этой главе освещаются многие из преимуществ патентованной технологии замедленного коксования.

<sup>1</sup> Создана в 2002 г. путем слияния *Conoco* и *Phillips Petroleum*. — Примеч. отв. ред.



**Рис. 12.1.1.** Установка коксования, спроектированная *ConocoPhillips*, на стадии сооружения.  
Местонахождение: НПЗ компании *Petrozuata* в Хосе, Венесуэла



**Рис. 12.1.2.** УЗК *ConocoPhillips* в Лейк-Чарлз, штат Луизиана. Слева показана установка по производству кокса топливного качества, справа — высшего качества (игольчатого кокса)

## ПРЕИМУЩЕСТВА ТЕХНОЛОГИИ

Патентованный процесс замедленного коксования *ConocoPhillips* дает заказчикам следующие преимущества:

- *Технология замедленного коксования от наиболее квалифицированного ее поставщика.* *ConocoPhillips* — единственный поставщик, который одновременно проектирует установки замедленного коксования, владеет ими и эксплуатирует их.
- *Самые квалифицированные специалисты.* За последние 10 лет *ConocoPhillips* получила право на проектирование и сооружение 15 УЗК по всему миру. Для помощи в проектировании, сооружении, запуске и оптимизации опытная проектная группа привлекает эксплуатационный и обслуживающий персонал действующих установок коксования *ConocoPhillips*.
- *Максимальная пропускная способность.* Минимальная длительность цикла и большой диаметр коксовых камер конструкции *ConocoPhillips* в сочетании с другими конструктивными преимуществами позволяют получить высокую пропускную способность при низких капитальных затратах.
- *Повышенный выход жидких продуктов.* Патентованные технологии рециркуляции дистиллята, исключения естественной рециркуляции газойля зоны испарения, а также другие процессы снижают выход кокса и максимизируют выход более ценных жидких продуктов.
- *Повышенная безопасность.* *ConocoPhillips* придерживается принципа обеспечения максимальной безопасности персонала на всех стадиях сооружения, пуска и эксплуатации УЗК. Одними из последних воплощений этих усилий стали недавно введенные улучшения в области принципов безопасности и стратегии аварийного покидания объекта.

- *Повышенная работоспособность и надежность.* Важные сведения, поступающие от собственных предприятий и заказчиков, помогают *ConocoPhillips* непрерывно улучшать работу установок и повышать коэффициент их использования. Эксплуатационный и обслуживающий персонал полностью привлекается к участию в стадиях проектирования и пуска новых и реконструируемых установок.
- *Всесторонняя поддержка в течение всего срока службы установки.* В число услуг компании, кроме разработки проекта, входят составление схемы эксплуатации, практическая подготовка операторов на действующих установках, поддержка при пуске, предоставление доступа к операторам установок и опытным установкам, экспертная поддержка системы управления и непрерывная техническая поддержка.
- *Непрерывное техническое совершенствование.* *ConocoPhillips*, основным направлением деятельности которой является замедленное коксование, делает ставку на непрерывное совершенствование своей защищенной патентами технологии. В число последних проектов разработок входят исследование срока службы коксовых камер, анализ защитных блокировок, методы удаления мелких частиц кокса, варианты переработки газойля зоны испарения и исследование тенденций коксования.

## ПРИНЦИПЫ ПРОЕКТИРОВАНИЯ УСТАНОВОК КОКСОВАНИЯ

При разработке проекта новой установки коксования особенно важно задать технические условия на проектирование, которые отвечали бы как кратко-, так и долгосрочным нуждам предприятия. Учет возможного будущего расширения объемов переработки остатков и механической обработки и транспортировки кокса на начальных стадиях проектирования может помочь избежать потерь вследствие значительной упущенной прибыли и сэкономить затраты на оборудование. Необходимость замены основного технологического оборудования (коковых камер, фракционирующей колонны, подогревателей, оборудования механической обработки, транспортировки и хранения кокса) во время цикла работы установки приводит к увеличению простоев и затрат. Это означает, что нужно не просто увеличить пропускную способность оборудования, а сделать гибкость эксплуатации неотъемлемой частью проекта и при выборе основного оборудования не упускать из виду долгосрочные цели.

Последние проекты и предложения на поставку компании *ConocoPhillips* рассчитываются с оглядкой на долгосрочные перспективы. Например, на некоторых предприятиях оставляют свободную площадь и устанавливают такие критерии строительства окружающих сооружений, чтобы можно было легко разместить дополнительную пару коксовых камер, не создавая проблем с эксплуатацией существующего оборудования. Это связано с планами будущего сооружения другой линии переработки высокосернистой нефти или подачи в процесс коксования большего объема сырья с действующих установок НПЗ. Кроме того, такие установки коксования, находясь в эксплуатации, уже дают доход и оправдывают будущие проекты расширения. На других объектах сооружают установки коксования, перерабатывающие атмосферные остатки, а затем используют получаемые от них доходы для построения второй линии коксования (дополнительной печи и коксовых камер) и вакуумной колонны, остатки из которой перерабатывают на установке коксования.

Другое проектное усовершенствование — встраивание рециркуляции дистиллята в схему переработки или по меньшей мере внесение в конструкцию колонны фракционирования таких изменений, чтобы впоследствии можно было встроить ее при мини-



мальных затратах. Технология рециркуляции дистиллята повышает гибкость работы установки. Помимо продления цикла работы печи и снижения выхода кокса, она позволяет избирательно повышать выход желательного продукта путем выбора рециркулирующей фракции. Избирательная максимизация выхода облегчает адаптирование к изменениям спроса. Иногда рециркуляция дистиллята экономически целесообразна с точки зрения переработки большего объема остатков.

На некоторые установки коксования сырьё поступает из колонн глубокой вакуумной перегонки либо с подмешанным битумом (асфальтом, асфальтитом, пеком) — побочным продуктом деасфальтизации растворителями. *ConocoPhillips* успешно спроектировала две вновь сооружаемые установки коксования, перерабатывающие сырьё с большим содержанием такого битума (от 40 до 60%). Переработка асфальтита действующих установок деасфальтизации может улучшить общие экономические показатели НПЗ, так как появляется еще один источник сырья. Кроме того, это может оказать положительное влияние на региональный рынок асфальтовых продуктов.

На других предприятиях установки коксования рассчитаны на блочный режим работы. При такой стратегии эксплуатации установки способны перерабатывать сырьё как для топливного, так и для анодного кокса, что дает возможность извлечь максимальную прибыль из колебаний рыночного спроса. Например, в течение некоторого времени установка перерабатывает остатки высокосернистой нефти, производя топливный кокс, а затем переключается на переработку низкосернистого сырья и производство анодного кокса. Экономически целесообразнее производить только топливный кокс, если прибыль от его производства из преобладающего сырья превосходит прибыль от производства анодного кокса. При этом, конечно, предполагается, что свойства металла оборудования и номенклатура поставок сырой нефти не ограничивают предприятие переработкой малосернистой нефти.

## СЫРЬЁ И ПОЛУЧАЕМЫЕ ПРОДУКТЫ

Самое распространенное сырьё для замедленного коксования — это вакуумные остатки. Но может перерабатываться и другое тяжелое нефтяное сырьё, такое как остатки установок легкого крекинга гудрона, атмосферные остатки, ТГ каталитического крекинга, гидроочищенные остатки, природные битумы и битумы установок *SDA* и *ROSE*. Состав сырья оказывает значительное влияние на качество производимого кокса. Практически все тяжелые металлы сырья переходят в виде примесей в кокс. Соединения серы и азота реагируют с образованием широкого спектра соединений, которые переходят в продукты и отходящий газ. По качеству нефтяной кокс делится на три широкие категории — топливный, анодный и кокс высшего качества (или игольчатый). Анодный и игольчатый кокс подвергают дальнейшей обработке на установке прокаливания.

### Прокаленный кокс

Прокаливание — это процесс, в котором нефтяной кокс подвергается воздействию высоких температур (около 2400 °F (1320 °C)) в восстанавливающей атмосфере, вследствие чего высвобождаются метильные группы и водород, присоединенные к ароматическим кольцам. Прокаленный кокс представляет собой практически чистый углерод с очень низким содержанием водорода. Этот твердый продукт обладает некоторыми полезными для промышленного применения свойствами. Прокаливание снижает содержание влаги и летучих веществ в коксе и улучшает его физические характеристики. Правильно

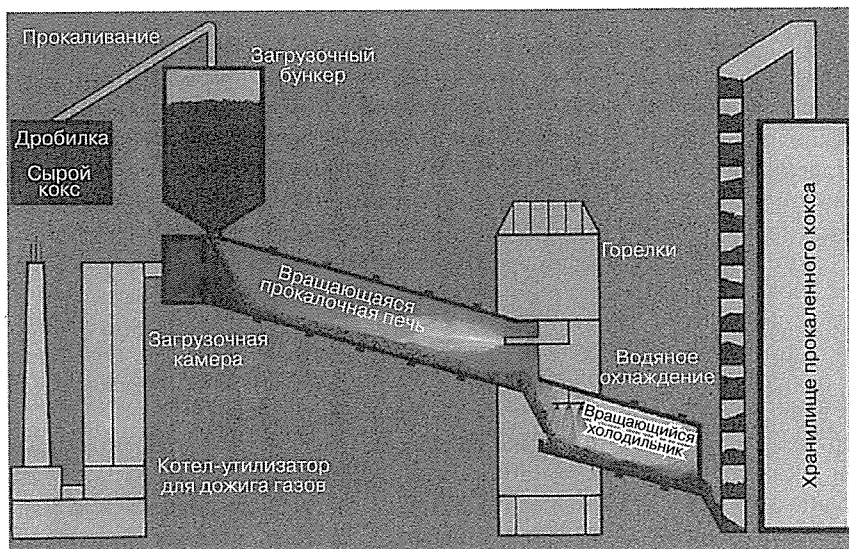


Рис. 12.1.3. Типичная вращающаяся прокалочная печь

прокаленный кокс механически прочен и обладает высокой электропроводностью, что важно для его применения в алюминиевой и сталелитейной отраслях промышленности. Независимо от сортности нефтяной кокс, не подвергнутый прокаливанию, называют сырым коксом. На рис. 12.1.3 показана типичная прокалочная печь вращающегося типа.

### Анодный кокс

Прокаленный кокс находит основное применение в процессе выплавки алюминия. Мировой объем производства анодного кокса составляет около 12 млн т/г. Из прокаленного кокса и пека-связующего изготавливают аноды для получения алюминия из расплава глинозема ( $Al_2O_3$ ) путем электролитической диссоциации. В процессе плавки углерод связывает высвобождающийся кислород, образуя двуокись углерода ( $CO_2$ ). Прокаливание улучшает свойства кокса, удаляя из него летучие вещества и повышая электропроводность. Остаточные примеси в прокаленном коксе оказывают вредное влияние на работу алюминиевых ванн и снижают чистоту готового товарного алюминия. Свойства анодного кокса, важные для процесса коксования, перечислены в табл. 12.1.1.

Для получения анодного кокса, удовлетворяющего требованиям компании-заказчика, производитель обычно смешивает компоненты из различных источников. В столбце «Типичные значения» таблицы указаны приблизительные значения свойств, необходимые для получения анодного кокса приемлемого качества. В столбце «Максимальные значения» указано максимальное содержание примесей в компоненте, смешением которого с другими компонентами высокой чистоты всё еще можно получить анодный кокс приемлемого для заказчика качества. Фактическое максимальное количество примесей, допустимое в компоненте анодного кокса, зависит от их предельного содержания, приемлемого для алюминиевой компании-заказчика, и от чистоты других компонентов смешения, имеющихся в распоряжении производителя анодного кокса.

Таблица 12.1.1. Свойства анодного кокса

	Типичные значения	Максимальные значения
Сера, %масс.	< 3,0	< 5,0
Летучие вещества, %масс.	< 11,5	< 12,5
Ванадий, г/т	< 250	< 400
Никель, г/т	< 150	< 250
Железо, г/т	< 200	< 350
Кальций, г/т	< 100	< 200
Натрий, г/т	< 100	< 200
Кремний, г/т	< 150	< 200
Структура	Без дробьевидного кокса	Без дробьевидного кокса

### Кокс для производства двуокиси титана ( $\text{TiO}_2$ )

Прокаленный нефтяной кокс также применяется при восстановлении титанового пекса в хлоридном процессе для получения  $\text{TiO}_2$ . Последний представляет собой белый пигмент, применяемый в различных целях, например для производства красок или изготовления автопокрышек. Для его получения во всём мире производится от 700 до 800 тыс. т кокса. К такому коксу предъявляются менее жесткие требования по содержанию металлов. Большинство нефтяных коксов отвечает требованиям по содержанию металлов, поэтому важными являются следующие свойства:

- содержание серы, определяемое сырой нефтью, которая поставляется на НПЗ;
- гранулометрический состав и содержание водорода, регулируемые процессом прокаливания.

Желательно, чтобы кокс содержал меньше серы и водорода. Некоторые нефтяные коксы при прокаливании естественным образом уже имеют гранулометрический состав, приемлемый для установок по производству  $\text{TiO}_2$ ; другие требуют дробления или просеивания для отсева мелких частиц, либо и того и другого. Типичное содержание серы составляет от 0,8 до 4,5%. Допустимое содержание серы определяется оборудованием для ее удаления, применяемым в процессе получения  $\text{TiO}_2$ , и ограничениями на выбросы установки  $\text{TiO}_2$ .

### Другие применения прокаленного кокса

Прокаленный кокс также применяется в металлургии для повышения углеродистости стали и чугуна, в качестве сырья для производства синтез-газа из углерода и в качестве восстановителя в многочисленных процессах рафинирования металлов. Для этих целей в мировом масштабе ежегодно производится около 2 млн т прокаленного кокса. Кокс приходится прокалывать обычно для удаления влаги и летучих веществ. Содержание серы чаще всего играет роль контрольного параметра при определении пригодности нефтяного кокса для прокаливания в вышеуказанных целях. Такой кокс часто поставляется в небольших количествах, поэтому могут потребоваться его дробление, просеивание и расфасовка, прежде чем он станет приемлемым для заказчика.

### Непрокаленный, или топливный, кокс

Как правило, непригодный для прокаливания кокс используют как топливо. Мировой объем производства топливного кокса составляет около 50 млн т/г. Топливный кокс кон-

курует с другими видами твердого топлива, главным образом с углем. Главное преимущество топливного кокса — более высокая теплотворная способность. При его сгорании выделяется 14 000 БТЕ/фунт (7784 ккал/кг) теплоты, тогда как теплота сгорания углей составляет от 8000 до 12 000 БТЕ/фунт (4500–6700 ккал/кг). Зольность нефтяного кокса, как и следует ожидать, значительно ниже — как правило, от 0,5 до 1,0 %масс. Угли различного происхождения дают от 2 до 20% золы. В котлах некоторых конструкций состав золы может вызывать проблемы, так как коксовая зола содержит значительно больше ванадия, чем угольная.

Основные недостатки нефтяного кокса по сравнению с углем — высокое содержание серы, низкое содержание летучих веществ и (иногда) повышенная твердость. Кокс, полученный из высокосернистых нефтей, содержит обычно от 4 до 7 %масс. серы, тогда как в реализуемых на рынке видах угля этот показатель не превышает 2 %масс. В зависимости от сероулавливающего оборудования электростанций применимость кокса на них может оказаться ограниченной. Аналогично, конструкции горелок могут требовать применения твердого топлива с более высоким содержанием летучих веществ для поддержания устойчивого пламени. Кроме того, характеристики применяемого дробильного оборудования могут ограничить допустимую твердость топлива. Относительная твердость топлива определяется индексом размалываемости по Хардгроу (*HGI*). Этот индекс показывает, насколько легко уголь или кокс поддаются измельчению. Твердое топливо с низким индексом размалываемости (ниже 50) считается трудно измельчаемым.

Еще одно важное применение топливный кокс находит в печах для обжига цемента. Известняк, используемый для производства цемента, способен адсорбировать серу и металлы, поэтому для цементного производства содержание в коксе этих примесей менее значимо, чем для электростанций. Фактор, ограничивающий применение нефтяного кокса в цементных печах, — это, как правило, способность мельниц цементного завода размалывать кокс.

## ХИМИЯ КОКСОВАНИЯ И ВЫХОД ПРОДУКТА

### Химия

Вакуумные остатки, перерабатываемые на установке замедленного коксования, обычно состоят из компонентов нескольких типов. Наиболее тяжелые и трудные для переработки компоненты — высокомолекулярные и сравнительно высокоароматичные асфальтены, часто имеющие высокий уровень содержания металлов. Другой основной составляющей остаточного сырья являются смолы — длинноцепочные углеводороды промежуточной ароматичности, в которых растворены асфальтены. Смолы относятся к тяжелым маслам, кипящим при температуре выше 800 °F (427 °C) и содержащим гетероатомные органические соединения серы, азота и тяжелых металлов. Установка коксования термически расщепляет (крекирует) эти компоненты на более легкие и ценные жидкие и газообразные продукты, оставляя наиболее тяжелую часть сырья в виде твердого кокса. Процесс чрезвычайно эндотермичен и требует подвода большого количества теплоты.

Процесс коксования заключается в реакциях термического крекинга, конденсации и полимеризации, проходящих как последовательно, так и параллельно. Начальную теплоту испарения и крекинга обеспечивает печь установки коксования; фактически же реакции крекинга и полимеризации протекают и завершаются в коксовой камере (отсюда этимология термина «замедленное коксование»). Высокомолекулярные соединения расщепляются на более легкие углеводороды и дают тяжелые углеродные продукты

(кокс). Легкие промежуточные продукты, образующиеся при крекинге, подвергаются дальнейшему расщеплению, давая низкомолекулярные соединения, такие как водород и широкий спектр других легких газов, легкие жидкости в интервале кипения бензина и средних и тяжелых дистиллятов. С верха коксовой камеры непрерывно отбираются пары жидких продуктов и газы коксования, а в камере остается твердый кокс. Структура сырого (непрокаленного) кокса зависит от состава сырья, подаваемого на установку коксования.

### Выход продуктов

Прежде чем заняться поставками технологии коксования, *ConocoPhillips* провела на опытной установке обширные исследования остаточного сырья различного качества и типов. На основании данных, полученных на маломасштабной опытной установке, была построена подробная эмпирическая модель для разработки зависимостей выхода кокса, газообразных и жидких продуктов, а также их свойств. Это позволило выработать содержательную модель для прогнозирования выхода продуктов процесса коксования, полезной для различных направлений исследований технологии.

*ConocoPhillips* применяет эту уникальную модель прогнозирования выхода продуктов коксования для проектирования экономически эффективных новых, а также оптимизации существующих установок. Сочетание технологий рециркуляции дистиллята и исключения естественной рециркуляции газойля зоны испарения дает лучший выход жидких продуктов, чем обычные методы коксования. При 20%-ной рециркуляции дистиллята выход кокса снижается на 1–3% в зависимости от свойств сырья. Выход кокса можно снизить еще на 0,5–1,0%, уменьшив естественную рециркуляцию с 5% до нуля. В табл. 12.1.2 сравниваются структуры выхода продуктов процесса *ConocoPhillips* и обычной технологии замедленного коксования при переработке трех различных типов остаточного сырья.

Величины для процесса *ConocoPhillips* в табл. 12.1.2 представляют значения выхода, полученные при рециркуляции 20% ЛГ коксования. Если ценность продуктов и структура НПЗ благоприятствуют производству бензина, для рециркуляции обычно выбирают ЛГ коксования. В регионах, где экономически целесообразнее производить керосин и дизельное топливо, выгоднее максимизировать выход дистиллятов и снизить выход газойля коксования. В такой рыночной ситуации технология рециркуляции дистиллята *ConocoPhillips* предписывает использовать для рециркуляции более высококипящие фракции. В табл. 12.1.3 показан выход продуктов процесса *ConocoPhillips* при переработке сырья с теми же свойствами, что и в табл. 12.1.2, с рециркуляцией ТГ коксования. Технология рециркуляции *ConocoPhillips* способна повысить гибкость выхода продуктов коксования (см. табл. 12.1.2 и 12.1.3).

### Свойства жидких продуктов

Кроме величин выхода продуктов, программа моделирования коксования *ConocoPhillips* прогнозирует значения их свойств, которые хорошо согласуются с данными промышленной эксплуатации. Этот инструмент способен помочь улучшить показатели работы всего НПЗ, давая более точные оценки влияния продуктов коксования на работу установок их последующей переработки (то есть установок FCC, гидроочистки и смешения) и хранилищ.

Модель установки коксования дает оценку выхода и состава бутана ( $C_4$ ) и более легких продуктов. Выход пентановых ( $C_5$ ) и более тяжелых жидкостей подразделяется по

Таблица 12.1.2. Преимущества структуры выхода процесса *ConocoPhillips* по сравнению с обычной технологией замедленного коксования

Нефть, остатки которой перерабатываются	Нефть США, > 1050 °F (> 565 °C)	Ближневосточная, > 1050 °F (> 565 °C)	Южноамериканская, > 1050 °F (> 565 °C)
Давление, фунт/дюйм <sup>2</sup> (кг/см <sup>2</sup> )	15 (1)	15 (1)	15 (1)
Плотность, °API	9,70	5,64	1,50
Коэффициент <i>K</i> по <i>UOP</i>	11,51	11,54	11,14
Коксуемость по Конрадсону, %масс.	15,43	22,96	24,47

Выход продуктов, %масс.	<i>Conoco-Phillips</i>	Обычная	<i>Conoco-Phillips</i>	Обычная	<i>Conoco-Phillips</i>	Обычная
C <sub>4</sub> и более легкие	8,6	6,9	11,1	9,6	10,2	8,6
C <sub>5</sub> –335 °F (168 °C)	10,7	10,0	12,5	11,8	11,4	10,8
335–510 °F (168–265 °C)	8,8	10,8	9,8	11,5	8,4	10,1
510–650 °F (265–343 °C)	10,0	13,3	7,6	10,7	7,1	10,4
> 650 °F (> 343 °C)	42,1	35,8	30,7	25,5	32,5	26,8
Кокс	19,9	23,2	28,3	30,8	30,4	33,3

Таблица 12.1.3. Выход продуктов процесса *ConocoPhillips* при рециркуляции ТГ для максимизации производства керосиновой и дизельной фракций

Выход продуктов, %масс.	Остатки нефти США	Остатки ближневосточной нефти	Остатки южноамериканской нефти
C <sub>4</sub> и более легкие	8,3	10,8	9,8
C <sub>5</sub> –335 °F	10,7	12,5	11,4
335–510 °F	11,0	12,0	10,7
510–650 °F	14,7	12,4	11,9
> 650 °F	34,8	23,4	25,2
Кокс	20,6	28,9	31,1

нескольким категориям, числом не более пяти. Точные границы отделения жидких продуктов привязываются к интервалам кипения продуктов конкретной установки коксования. В табл. 12.1.4 в качестве примера приведены свойства продуктов C<sub>3+</sub>, которые могли бы производиться из остатков ближневосточной нефти, свойства которых описаны в табл. 12.1.2. Кроме плотности, коэффициента *K* по *UOP* и содержания серы и азота, модель предсказывает и другие важные свойства, такие как цетановый индекс, показатель преломления и углеродный остаток (коксуемость, коксовое число) по Конрадсону. Одним из свойств, оценка величины которого значима для последующих перерабатывающих установок, является показатель преломления газойля. Сырьё с большим показателем преломления содержит больше ароматических компонентов, а суммарная глубина его превращения при каталитическом крекинге меньше.

Модель установки коксования *ConocoPhillips* имеет несколько дополнительных возможностей проектирования. Одной из таких ключевых возможностей является связь с программой генерации псевдокомпонентов жидких продуктов. Она дает возмож-

**Таблица 12.1.4.** Свойства продуктов коксования остатков ближневосточной нефти, прогнозируемые моделью процесса коксования *ConocoPhillips*

Свойство	Значение	Свойство	Значение
<b>Бензиновые фракции, C<sub>5</sub>–335 °F (168 °C))</b>			
Плотность, °API	63,46	Вязкость при 100 °F (38 °C), сСт	0,54
Коэффициент <i>K</i> по <i>UOP</i>	12,05	Парафины, %об.	37,3
Общая сера, %масс.	0,42	Олефин, %об.	41,6
Общий азот, г/т	61	Нафтенy, %об.	10,7
ОЧи	71,3	Ароматические углеводороды, %об.	10,3
ОЧм	64,8	Бромное число	66,8
<b>Легкий дистиллят, 335–510 °F (168–265 °C)</b>			
Плотность, °API	39,15	Вязкость при 100 °F (38 °C), сСт	1,64
Коэффициент <i>K</i> по <i>UOP</i>	11,57	Цетановый индекс	39,9
Общая сера, %масс.	0,81	Температура застывания, °F (°C)	–64,9 (–53)
Общий азот, г/т	251	Высота некоптящего пламени, мм	18,3
Бромное число	36,8	Анилиновая точка, °F (°C)	124,1 (51)
Показатель преломления	1,4713		
<b>Тяжелый дистиллят, 510–650 °F (265–343 °C)</b>			
Плотность, °API	27,46	Вязкость при 100 °F, сСт	5,13
Коэффициент <i>K</i> по <i>UOP</i>	11,38	Цетановый индекс	41,9
Общая сера, %масс.	1,47	Температура застывания, °F (°C)	22,8 (–5)
Общий азот, г/т	718	Высота некоптящего пламени, мм	10,5
Бромное число	22,4	Анилиновая точка, °F (°C)	136,5 (58)
Показатель преломления	1,5041		
<b>ТГ, &gt; 650 °F (&gt; 343 °C)</b>			
Плотность, °API	18,29	Вязкость при 100 °F, сСт	4,70
Коэффициент <i>K</i> по <i>UOP</i>	11,28	Общая сера, %масс.	2,20
Бромное число	12,0	Анилиновая точка, °F (°C)	158,6 (70)
Показатель преломления	1,5366	Коксуемость по Конрадсону, %масс.	0,70
Общий азот, г/т	2230		
<b>Кокс</b>			
Летучие вещества, %масс.	9,44	Общий азот, %масс.	0,65
Общая сера, %масс.	5,50	Зольность, %масс.	< 0,2
Ванадий, г/т	308	Никель, г/т	85

ность развернуть жидкие продукты C<sub>5+</sub> в пяти интервалах кипения в псевдокомпоненты с 50-градусными интервалами кипения для передачи в программы моделирования процессов. *ConocoPhillips* тщательно выполняет моделирование конструкции и оптимизирующее моделирование на установках заказчиков. Целью последних научно-исследовательских разработок является улучшенное моделирование зоны испарения колонны фракционирования продуктов коксования. Оно играет важную роль как эффективный инструмент для определения потенциальных возможностей фракционирования и оценки автоматизированных схем управления процессом.

## ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА

В данном разделе описывается технология процесса коксования *ConocoPhillips*, которая содержит защищенные патентами особенности, повышающие выход жидких продуктов и улучшающие эксплуатационные качества установки замедленного коксования. Процесс коксования в целом состоит из трех участков: 1) печей и колонны фракционирования; 2) коксовых камер, а также оборудования выгрузки и транспортировки кокса; 3) замкнутой системы продувки. Фактическая схема зависит от стратегии проектирования и существующих технологических возможностей.

### Секция печей и фракционирования

На рис. 12.1.4 показана упрощенная технологическая схема секции печи и колонны фракционирования установки с двумя коксовыми камерами.

### Предварительный подогрев сырья

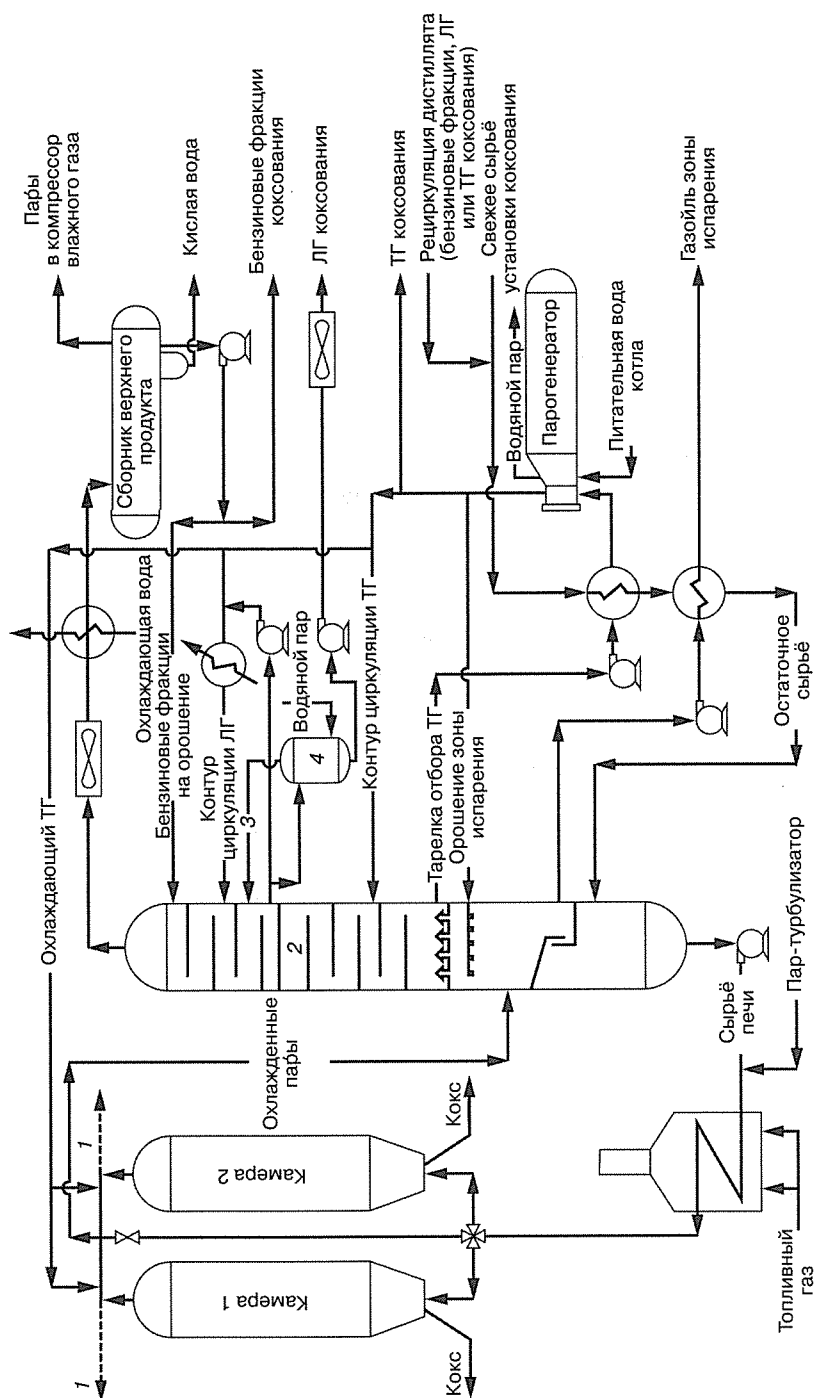
Сырьем процесса коксования может быть смесь компонентов одного или нескольких типов, таких как вакуумные и атмосферные остатки. Свежая исходная смесь поступает на установку коксования из резервуара или непосредственно с других технологических установок. Сырьё перед поступлением в теплообменники обычно смешивается с легким или тяжелым рециркулирующим дистиллятом. Если рециркулят принадлежит интервалу кипения бензиновых фракций, то его необходимо смешивать с сырьем после печных насосов, чтобы избежать испарения в нижней части фракционирующей колонны. Для новых установок *ConocoPhillips* обычно рекомендуют скорость рециркуляции, составляющую 15–20% от объемной скорости подачи сырья. В зависимости от целевой номенклатуры продуктов для рециркуляции могут использоваться бензиновые фракции, дистиллят или газойль. Например, если для рециркуляции отбирается газойль, структура выхода установки больше смещается в сторону дизельного продукта, чем в случае рециркуляции дизельной фракции. Гибкость в рециркуляции дистиллята позволяет извлекать выгоду из сезонных изменений рыночного спроса и предстоящих задач расширения производства.

Смесь свежего сырья и рециркулята проходит через теплообменники, где нагревается циркулирующим газойлем колонны фракционирования и товарным газойлем из эвапорационной зоны колонны. Проходя через теплообменники, сырьё нагревается до 530–600 °F (280–315 °C). Для разработки оптимальной схемы подогрева теплообменом применяют пинч-анализ. При этом сравнивают экономическую целесообразность вариантов подведения тепла дополнительным теплообменом и использованием тепловой мощности печи. Затем подогретое сырьё подается в нижнюю часть колонны фракционирования (непосредственно под зону испарения), которая играет роль уравнительного аккумулятора и обеспечивает равномерный отбор сырья печными насосами.

### Печь

Печи новых установок коксования имеют современную конструкцию с двухсторонним обогревом, горизонтальным расположением трубных змеевиков и подогревом воздуха. Работа горелок регулируется так, чтобы температура на выходе змеевиков составляла 920–945 °F (493–507 °C). В змеевики печи для поддержания оптимальной скорости потока и времени пребывания смеси в трубах подается пар высокого давления или питательная вода котла. Высокая скорость потока и малое время пребывания способствуют





**Рис. 12.1.4.** Технологическая схема секции печи и колонны фракционирования типичной установки замедленного коксования:  
 1 — в замкнутую систему продувки; 2 — колонна фракционирования; 3 — отдувка паров и легких фракций; 4 — секция отпарки ЛГ

предотвращению закоксовывания труб. Подогрев воздуха улучшает общую эффективность печи. Воздух для горелок подогревается теплообменом с дымовыми газами, затем через теплоизолированные воздуховоды распределяется по горелкам. Конструкция с двухсторонним обогревом предпочтительнее, чем с односторонним, поскольку в ней выше плотность теплового потока и короче время пребывания сырьевой смеси в трубах, что при переработке тяжелого сырья способствует продлению цикла работы печи.

Так как печь является одним из ключевых элементов оборудования установки замедленного коксования, *ConocoPhillips* разработала компьютерную программу для моделирования технологических условий. Программа рассчитывает глубину крекинга и испарения в каждой трубе печи установки коксования, а также другие критически важные проектные параметры, показанные на рис. 12.1.5. В совокупности с данными промышленной эксплуатации она успешно применяется для проектирования новых печей, устранения проблем в существующих и для оценки влияния на процесс коксования изменений состава сырья и эксплуатационных параметров. Предсказание технологического поведения в сочетании с такими критически важными особенностями проектирования, как расчет материалов конструкций для обеспечения долговечности и оптимизации конструкции камер радиации, гарантирует, что поставщиком будет изготовлена печь, наиболее эффективная для новых установок коксования.

Программа моделирования печи также помогает количественно определить выгоды для работы печи от рециркуляции дистиллята. Рециркуляция дистиллята ускоряет испарение в процессе коксования. Ускоренное испарение повышает скорость потока сырьевой смеси в трубах змеевиков печи, что, в свою очередь, сокращает общее время пребывания сырья в печи при температуре выше 800 °F (427 °C). Это снижает скорость отложения кокса в трубах и продлевает цикл работы печи.

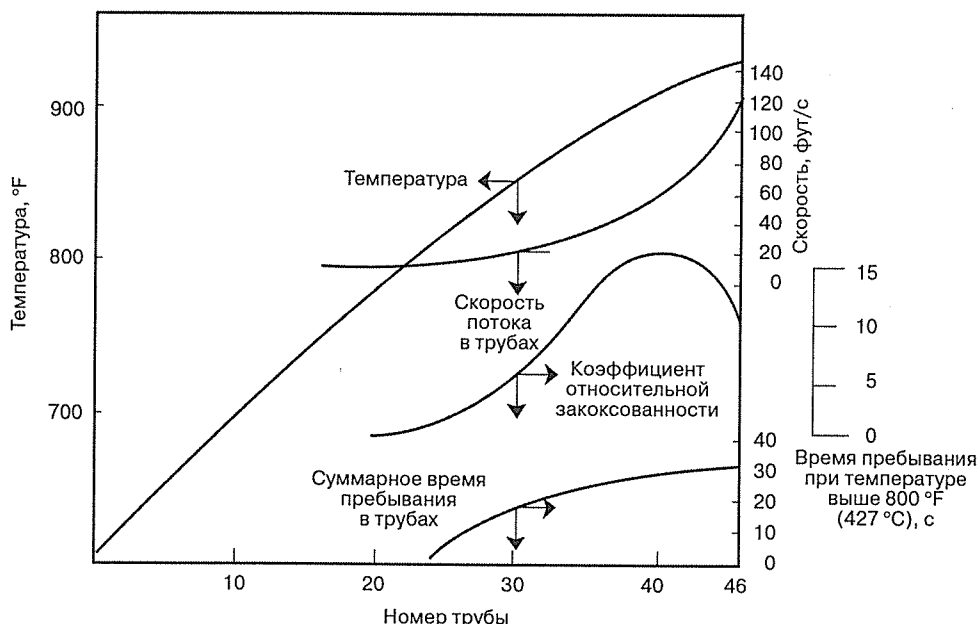


Рис. 12.1.5. Результаты последовательного расчета процесса в трубах печи

По мере того как с течением времени в трубах нарастают отложения кокса, для поддержания той же температуры сырья на выходе печь должна греть сильнее. В конечном счете накопление кокса в трубах вызывает либо большой перепад давлений, требующий снижения скорости подачи сырья, либо повышение наружной температуры труб до значений, близких к предельной безопасной температуре эксплуатации печи. В этих условиях необходима очистка труб от кокса. Максимально допустимая наружная температура труб определяется металлом трубы, толщиной стенки тела труб и ретурбентов (U-образных возвратных колен), а также применяемым методом очистки от кокса. Известны три способа удаления кокса из труб: паровоздушный, путем механической очистки скребками и оперативной очистки термическим растрескиванием. Предприятия *ConocoPhillips* обладают обширным опытом применения всех трех методов и могут помочь заказчикам в выборе наилучшего из них, наиболее подходящего для их условий. Подробнее о способах очистки труб печных змеевиков от кокса можно узнать в разделе «Эксплуатация и обслуживание».

### Фракционирование

Поток из печи поступает в коксовую камеру, где под воздействием факторов времени, температуры и давления происходит превращение сырья в кокс и пары углеводородов. Коксовые камеры новых конструкций работают обычно при давлении 15–25 фунт/дюйм<sup>2</sup> (1–1,75 кг/см<sup>2</sup>) и температуре 820–845 °F (438–452 °C) наверху камеры. Чем меньше давление и чем выше температура наверху камеры, тем меньше выход кокса из данного сырья. Применение патентованной технологии и эксплуатационного опыта *ConocoPhillips* значительно улучшает показатели процесса, позволяя эксплуатировать установку при большей температуре в коксовых камерах и меньшей температуре на выходе печи.

Пары углеводородов покидают камеру через линию отбора верхнего продукта. Для остановки реакции и замедления нарастания кокса в линии пары охлаждаются холодным ТГ. После охлаждения температура паров должна составлять от 790 до 810 °F (421–432 °C). Охлажденные пары поступают в зону испарения в нижней части колонны фракционирования (выше тарелки отбора газойля зоны испарения). В верх зоны испарения подается орошение — ТГ, способствующий охлаждению и конденсации наиболее тяжелых углеводородов, а также вымыванию унесенных мелких частиц кокса и тяжелых жидкостей из восходящего потока паров.

Тарелка специально разработанной и защищенной патентом конструкции отбирает из зоны испарения наиболее тяжелую часть газойля, предотвращая его проваливание в низ колонны и смешивание со свежим сырьем. Установки коксования обычной конструкции используют газойль зоны испарения (или естественную рециркуляцию) для улучшения процесса в печи. Однако рециркуляция ТГ через печь увеличивает выход кокса и снижает выход более ценных жидких продуктов. Применение технологии рециркуляции дистиллята может исключить необходимость естественной рециркуляции для улучшения работоспособности печи.

Интервал кипения газойля зоны испарения подходит для применения его в качестве как сырья установок *FCC* и вакуумных колонн, так и компонента котельного топлива. На рис. 12.1.6 показаны данные дистилляции типичного газойля зоны испарения колонны установки *ConocoPhillips*. Кроме того, газойль зоны испарения можно пропустить через патентованную систему очистки *ConocoPhillips*, чтобы удалить мелкие частицы кокса. Очищенный газойль становится пригодным для переработки на установке гидро-

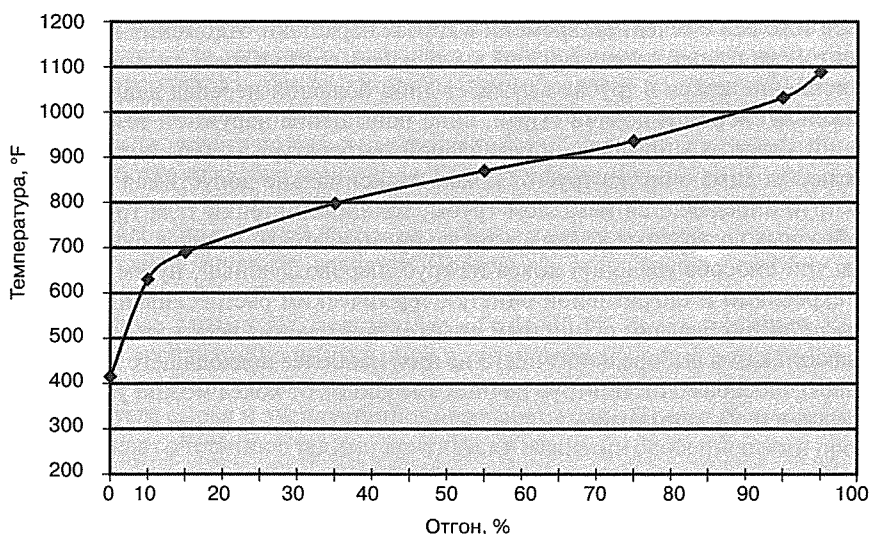


Рис. 12.1.6. Данные разгонки газойля зоны испарения по методике D-2887

очистки, что еще более увеличивает выход ценных продуктов. Выведение газойля зоны испарения из колонны в целях его использования для естественной рециркуляции дает возможность осуществлять непрерывное удаление мелких частиц кокса, позволяя точно определить истинную скорость естественной рециркуляции. В некоторых установках коксования внизу колонны фракционирования предусмотрен фильтр для улавливания частиц кокса. Предотвращение накопления мелких частиц кокса в колонне фракционирования критически важно для продления цикла работы установки между остановками.

Выше зоны испарения происходит охлаждение и конденсация паров с образованием влажного газа и жидких продуктов трех типов. Границы разделения бензиновых фракций коксования, легкого и тяжелого газойля определяют температуры наверху колонны и на тарелках отбора. С точки зрения проектирования целесообразнее отвести как можно больше теплоты из секции ТГ, так как здесь больше температурный напор для передачи тепла остаточному сырью. На новых установках можно предусмотреть боковые отпарные секции как для легких, так и для тяжелых продуктов коксования. Основная задача боковых отпарных секций — удалить из газойля самые легкие компоненты в целях контроля температуры вспышки. Это может помочь достижению требуемой упругости паров, улучшению работы установок гидроочистки и других установок последующей переработки, а также повышению гибкости путем направления промежуточных продуктов при необходимости сразу в резервуары.

Колонны фракционирования установок коксования в двух отношениях существенно отличаются от других ректификационных колонн НПЗ. Во-первых, отсутствует ребойлер внизу колонны. Вся необходимая теплота подводится в колонну из коксовых камер, причем практически всё сырьё колонны подается в паровой фазе. Во-вторых, так как процесс замедленного коксования является полунепрерывным, колонна фракционирования работает безостановочно, испытывая при этом периодические колебания скорости подачи сырья вследствие цикличности работы коксовых камер.

### Коксовые камеры и оборудование выгрузки и транспортировки кокса

**Коксовые камеры** выполняют две задачи — обеспечивают время для завершения реакций коксования и собирают образующийся твердый кокс. Накапливаясь в камере, кокс образует плотный, упакованный слой. При достижении определенного уровня кокса в камере четырехходовой кран перенаправляет поток из печи в другую камеру, которая к этому времени предварительно прогревается. Пока одна камера заполняется в течение определенного времени цикла, другую охлаждают, выгружают из нее кокс и подготавливают к следующему циклу заполнения. Полный цикл работы камер в процессе коксования и выгрузки кокса показан на рис. 12.1.7.

Кокс выгружают путем гидравлического резания. Высокопроизводительный (подача от 900 до 1300 галлон/мин) насос высокого давления (от 2500 до 4500 фунт/дюйм<sup>2</sup> (175–315 кг/см<sup>2</sup>) подает в сопла инструмента воду, струи которой разрушают кокс и полностью удаляют его со стенок камеры. На большинстве установок коксования применяется комбинированный инструмент — гидрорезак, способный работать в двух режимах. Вначале высверливается направляющая скважина, затем гидрорезак переключают в режим гидравлической резки и удаляют из камеры остаток кокса. Вода гидрорезки и кокс выходят через нижнюю горловину камеры и поступают на участок механической обработки и транспортировки кокса.

*ConocoPhillips* обычно рекомендует заказчикам начинать эксплуатацию установок топливного и анодного кокса с 16–18-часовым циклом заполнения. Некоторые из установок коксования *ConocoPhillips* (как двухкамерные, так и четырехкамерные) длительное время работают при 10-часовом цикле заполнения, используя специальные способы эксплуатации и методы вырезания кокса. Сокращение времени цикла позволяет увеличить пропускную способность и доходность установки коксования.

Новые установки обычно превосходят старые по величине коксовых камер. Современные коксовые камеры имеют диаметр до 30 фут (9,15 м) и высоту цилиндрической части от 85 до 96 футов (от 25,9 до 29,3 м). Для создания оптимальной конструкции установки коксования также важна долговечность коксовых камер. *ConocoPhillips* разработала защищенную патентом методику расчета толщины стенок камер и крепления конической юбки камеры на экстремальные напряжения, которые возникают при циклическом охлаждении и прогревании камер. Усовершенствованные методики проектирования, в сочетании со строгим соблюдением методов эксплуатации и обслуживания, продлевают время работы установок коксования *ConocoPhillips* между заменами коксовых камер, позволяя осуществлять большее количество циклов за год, чем обычные установки коксования.

**Механическая обработка и транспортировка кокса.** Существует несколько схем систем механической обработки и транспортировки кокса, выбор которых определяется проектными предпочтениями и используемым способом транспортировки (водный, автомобильный либо железнодорожный транспорт, а также доставка непосредственно на установку прокаливания). *ConocoPhillips* включила в свои системы механической обработки и транспортировки кокса несколько уникальных особенностей, отличающих их от систем других поставщиков установок коксования. Один из ключевых пунктов этих инноваций — принцип проектирования, гласящий, что система механической обработки и транспортировки кокса ни при каких обстоятельствах не должна тормозить работу установки замедленного коксования.

Для достижения этой цели для новых установок необходима система с амбаром, площадкой обезвоживания и дробилкой. Затраты на сооружение и обслуживание такой си-

## Цикл работы камеры коксования

Пустая камера	Заполнение камеры	Заполненная камера	Охлаждение камеры	Сверление и резка кокса	Сверление и резка кокса	Пустая камера
<p>Прогрев парами продуктов от работающей камеры до температуры 750 °F в течение 5 ч</p>	<p>Заполнение камеры в течение 24 ч. Подогретое сырьё вводится через основание камеры, пары отбираются сверху и направляются в колонну фракционирования. В камере образуется кокс</p>	<p>Кокс заполнил камеру</p>	<p>Охлаждение камеры в течение 8 ч и съём люка. Охлаждение паром, удаление жидких и парообразных продуктов и охлаждение водой</p>	<p>Сверление направляющей скважины в течение 1,5 ч</p>	<p>Гидравлическая резка в течение 8 ч. Кокс выгружается на скат</p>	<p>Цикл выгрузки завершен. Установка люка и опрессовка камеры в течение 1,5 ч перед дальнейшим прогревом</p>

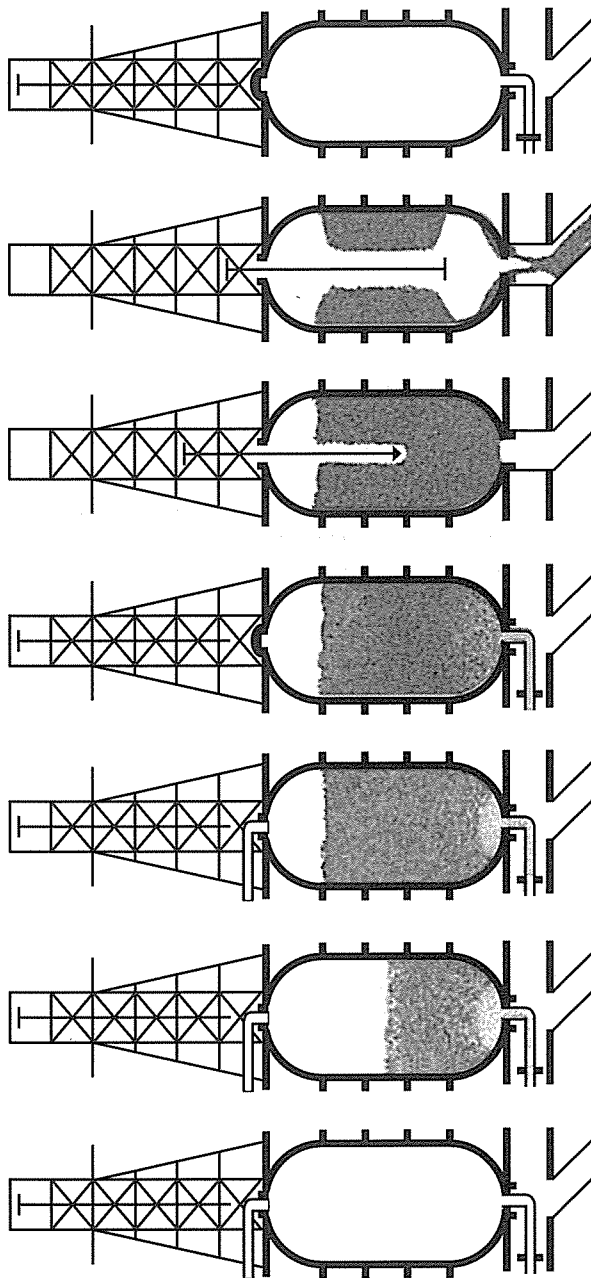
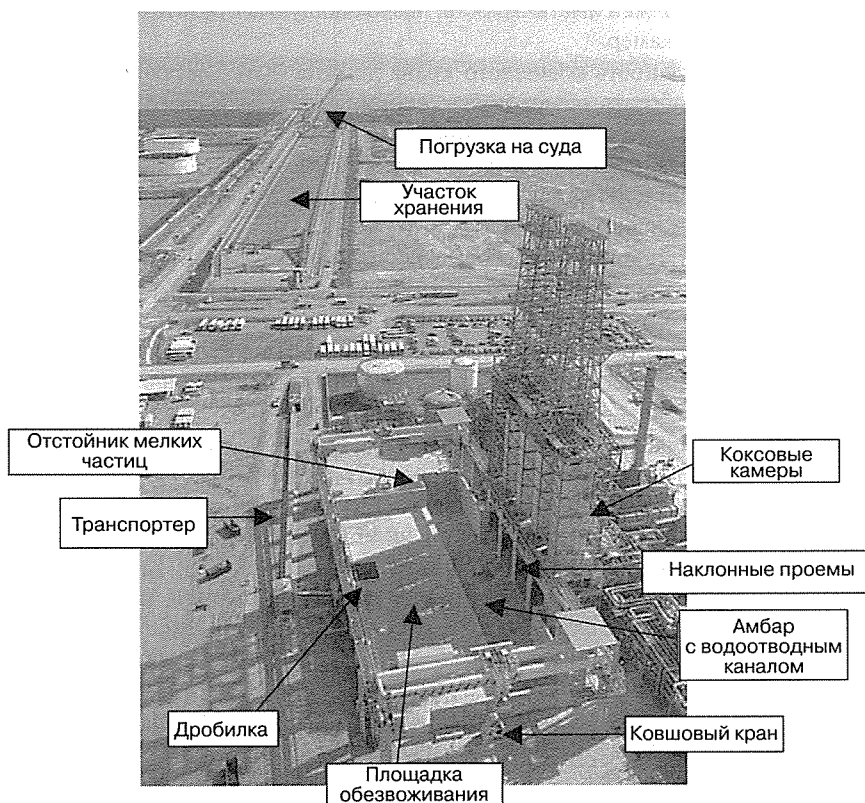


Рис. 12.1.7. Полный цикл работы камеры коксования при 24-часовой продолжительности заполнения

стемы ниже, чем на другие системы механической обработки кокса, существующие на рынке. На рис. 12.1.8 изображена система механической обработки и транспортировки кокса спроектированной *ConocoPhillips* установки коксования.

Кокс и вода гидрорезки выходят через горловину камеры и поступают в амбар. На установках конструкции *ConocoPhillips* кокс и вода поступают в амбар не по закрытому скату, а по длинным бетонным направляющим. Широкий проем и наклонные стенки исключают скапливание кокса вблизи горловины камеры. Тем самым предотвращается закупорка направляющих, а кокс выгружается в амбар на достаточном удалении от камер, так что персонал может безопасно заниматься перемещением кокса в амбаре. Необходимо, чтобы амбар находился на минимальном расстоянии от юбки камеры: это снижает общую высоту установки и уменьшает затраты на ее сооружение. Вода из амбара проходит через щелевой фильтр и поступает в отстойник мелких частиц. Отстоявшаяся вода возвращается в резервуар и повторно используется для гидрорезки кокса.

Для перемещения кокса из амбара на площадку обезвоживания применяется козловой ковшовый кран. Краны предпочтительны по соображениям безопасности персонала. Во время выгрузки кокса из камер находиться в амбаре небезопасно. На установке с четырьмя коксовыми камерами выгрузка начинается через каждые 5 ч. Влажный кокс



**Рис. 12.1.8.** Фотография находящейся на стадии сооружения системы механической обработки и транспортировки кокса на заводе компании *Petrozuata* в Хосе, Венесуэла

укладывают на площадку обезвоживания, чтобы отделить его от только что выгруженного кокса. После стекания воды с кокса ковшовый кран загружает его в дробилку, которая разбивает кокс на куски размерами не более заданного. Тип дробилки зависит от типа производимого кокса, а также от требований, предъявляемых установкой прокаливания. С помощью ковшового крана осуществляется и периодическое вычерпывание осажденных частиц кокса из отстойника.

Дробилка загружает кокс на ленточные транспортеры (рис. 12.1.8), которые доставляют его в хранилище, оборудованное передвижным стреловым укладчиком с мостовым загрузчиком для погрузки на транспорт. На некоторых предприятиях сооружаются хранилища бункерного типа, позволяющие подавать кокс непосредственно в грузовые автомобили или железнодорожные погрузчики.

Амбар и площадка обезвоживания являются уникальной особенностью процесса коксования *ConocoPhillips*. Ключевой принцип проектирования состоит в получении установки, которую можно эффективно эксплуатировать и обслуживать так, чтобы никогда не приходилось останавливать ее или снижать скорость переработки из-за проблем, связанных с механической обработкой кокса. Это достигается применением передовых норм проектирования, учитывающих опыт эксплуатации. Ниже приводятся основные из них.

- На случай отказа ковшового крана или другого погрузочно-выгрузочного оборудования амбар должен иметь емкость, позволяющую выгрузить в него кокс из нескольких коксовых камер.
- Производительность ковшового крана должна быть достаточной для того, чтобы успеть переработать объем кокса, скопившийся за время ежедневного планово-предупредительного обслуживания.
- Размеры и организация работы площадки обезвоживания должны позволять накапливать на ней кокс за несколько суток работы установки, не теряя возможности разделять влажный и сухой кокс.
- Проекты типичных площадок обезвоживания предусматривают один мостовой ковшовый кран и дополнительное пространство для установки фронтального погрузчика на случай ремонта ковшового крана.
- Конструкции систем транспортировки кокса ленточными конвейерами до места выгрузки должны предусматривать определенные механические средства для повышения надежности.

Участок механической обработки кокса фактически начинается с выходной горловины коксовых камер. Конструкция коксовых камер *ConocoPhillips* достаточно гибка для применения предпочтительного для заказчика способа снятия люков камер. Ввиду опасностей, связанных с операцией снятия крышек, многие заказчики выбирают для этого автоматизированные системы, в частности *Hahn & Clay*. Кроме обеспечения повышенной безопасности ввиду удаления персонала из опасной зоны вблизи камер, системы *Hahn & Clay* обладают тем преимуществом, что они уменьшают общую высоту установки и облегчают механическую обработку дробевидного кокса (*shot coke*), так называемого «кокса-ореха». По предпочтению заказчика могут поставляться устройства от других производителей. Технический персонал *ConocoPhillips* дает оценку системам новых конструкций по мере их появления.

### Замкнутая система продувки

На рис. 12.1.4 показаны места ответвления линий отбора паров в замкнутую систему продувки (CBS). На рис. 12.1.9 показана упрощенная схема замкнутой системы продув-



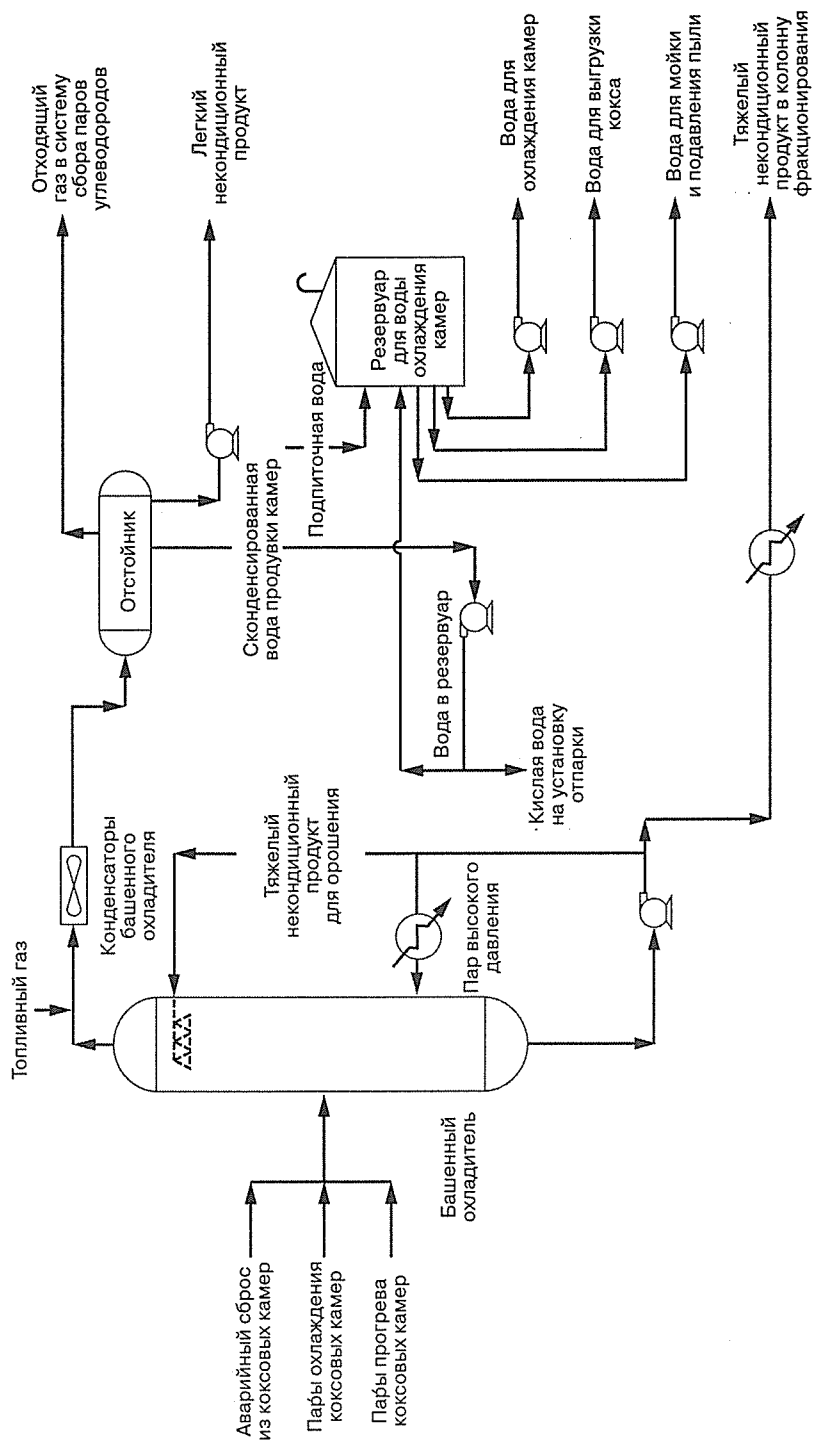


Рис. 12.1.9. Упрощенная технологическая схема замкнутой системы продувки

ки стандартной конструкции *ConocoPhillips*. Основные цели замкнутой системы продувки — максимально удалить из камер углеводороды и воду, обеспечить охлаждение коксовых камер и до минимума снизить загрязнение воздуха.

На первом этапе охлаждения коксовой камеры в нее подается водяной пар, вытесняющий пары углеводородов в колонну фракционирования. Через заданное время водяной пар и пары углеводородов, выходящие из камеры, перенаправляют в башенный охладитель системы продувки. Углеводородные пары из коксовых камер поступают в башенный охладитель также на этапе прогрева перед загрузкой и в аварийных ситуациях.

В башенном охладителе горячие углеводородные пары орошаются рециркулирующим некондиционным продуктом с конденсацией наиболее тяжелой его части. Часть тяжелого некондиционного продукта возвращается на вход башенного охладителя и в орошающий коллектор башни, а оставшаяся часть перерабатывается в колонне фракционирования или в последующих установках. Несконденсировавшаяся часть паров выходит через верх башни и охлаждается в конденсаторах.

Сконденсированная вода и легкие углеводороды разделяются в отстойнике. Влажный газ направляется в систему сбора паров углеводородов для их последующего извлечения. В новых конструкциях он возвращается в сборник верхнего продукта колонны фракционирования. Легкий некондиционный продукт часто перерабатывают на последующих установках. Вода поступает в резервуар хранения воды охлаждения либо направляется на установку отпарки кислой воды.

В резервуар для поддержания уровня постоянно добавляется свежая вода. Вода из резервуара используется для охлаждения коксовых камер, для гидрорезки кокса и очистки коксовых камер, а также для подавления пыли на отвалах сухого кокса.

## ЭКСПЛУАТАЦИЯ И ОБСЛУЖИВАНИЕ

Знания, получаемые из обширного опыта эксплуатации и поставок, позволяют *ConocoPhillips* создавать и эксплуатировать высокоприбыльные установки коксования. Технический персонал компании непрерывно поддерживает с заказчиками обратную связь по вопросам эксплуатации и обслуживания. Знания в области коксования передаются персоналу заказчика через проектную документацию установки, документацию по устранению проблем и курсы повышенной подготовки. В данном разделе освещаются некоторые из многочисленных вопросов, встречающихся при эксплуатации и обслуживании современных установок замедленного коксования.

Некоторые заказчики планируют перерабатывать на установке коксования различные остатки небиологического происхождения, такие как осадки установок обессоливания, ил, выпадающий из нефтесодержащей воды, отстой резервуаров хранения нефти и нефтепродуктов, а также различные некондиционные нефтепродукты и нефтяной шлам. Одно из предпочтительных проектных решений *ConocoPhillips* для таких случаев — закачивать отходы в камеру, когда в нее не подается сырьё коксования. Отходы отбираются из предназначенного для них резервуара и подаются в основание коксовой камеры на этапе охлаждения. Коксование нефтяных отходов — весьма экономичный способ избавления от них.

Один из примеров высоких эксплуатационных качеств установок коксования *ConocoPhillips* — более длительный цикл работы между остановками. Собственные установки компании рассчитаны на работу в течение более 5 лет между остановками на капитальный ремонт. Для продления цикла эксплуатации установки важно ограничить скорость отложения кокса в трубопроводной обвязке и другом оборудовании. Система

отбора газойля зоны испарения конструкции *ConocoPhillips* вместе с системой удаления мелких частиц способствуют предотвращению накопления частиц кокса внизу колонны фракционирования. Если их не удалять, объем частиц в колонне будет постоянно расти, и в конечном итоге они перекроют поток сырья к печным насосам. В таких случаях приходится прерывать работу установки для механической очистки колонны и снова возвращать печь в работу. Чрезмерное отложение кокса в колонне вызывает загрязнение тарелок и ухудшает способность колонны разделять фракции. Частицы кокса, поднимаясь по колонне, могут попадать в товарный ТГ и вызывать закупоривание нижележащего оборудования — фильтров и катализаторов технологических процессов.

Другие участки, где отложение кокса может вызвать эксплуатационные проблемы, — это трубопроводы, соединяющие выход печи со входом в коксовые камеры, и линии отвода паров из коксовых камер в колонну фракционирования. На ранней стадии проектирования путем тщательного анализа схемы установки должны быть приняты меры по уменьшению общей длины соединительных трубопроводов и снижения скорости их закоксовывания. При необходимости важно также предусмотреть возможность удобной очистки трубопроводов. В линию отвода паров коксовых камер вводится охлажденный газойль, что позволяет остановить реакции коксования в линиях. Для подавления коксообразования в линиях температура паров после охлаждения должна составлять 790–810 °F (421–432 °C).

Другая причина коксообразования в линиях отвода паров — нарушение нормальной работы, вызываемое вспениванием коксовой массы. Вспенивание происходит при переполнении коксовой камеры, и тогда реагирующая жидкость и кокс выталкиваются через линию отвода паров в колонну фракционирования. Жидкая фаза отверждается в линии и частично в колонне, что приводит к дорогостоящему и длительному процессу очистки. Для борьбы с этим явлением в верхней части коксовых камер иногда устанавливают указатели уровня. Последние помогают оператору определить уровень пены или реагирующей парожидкостной смеси для предупреждения уноса в линию. *ConocoPhillips* рекомендует периодически пересматривать применяемые антипенные присадки и добавки, чтобы оптимизировать скорость введения химреактивов и ограничить загрязнение кремнием нижележащего оборудования.

На некоторых установках коксования *ConocoPhillips* для оперативной очистки труб змеевиков печей в промежутках между остановками, а также как альтернатива паровоздушной или механической очистке применяется метод термического разрушения кокса на стенках. Этот способ позволяет удалять из труб кокс и нагар, в то время как незабитые трубы продолжают работать. Энергию для удаления кокса обеспечивают напор водяного пара и высокая температура в трубах. Важнейшее преимущество этого способа очистки труб состоит в том, что он позволяет работать с пониженной скоростью подачи сырья при удалении кокса. Термическое разрушение, хотя оно и эффективно, неспособно удалить с поверхности труб твердую неорганическую накипь, такую как сульфид железа. Неорганические наросты удаляют скребками. Если установку приходится останавливать для паровоздушной или механической очистки труб змеевиков, необходимо воспользоваться этим, чтобы очистить соединительные трубопроводы и обследовать теплообменники и другое оборудование установки.

Для разработки конструкции и процедуры эксплуатации оборудования оперативной очистки труб путем термического разрушения важна геометрия змеевиков и устройство конвективной и радиационной секций печи. Изучение детальной геометрии печи и конструкции труб поможет определить осуществимость очистки термическим разрушением, а также установить предельные скорости и выработать рекомендации по очистке. При

неправильной организации процесса очистки чрезмерно высокая скорость пара может быстро разрезать трубы и возвратные колена змеевиков. Кроме того, слишком быстрое разрушение кокса или отсутствие контроля за критически важными параметрами процесса очистки могут вызвать закупоривание труб пробками из мелких частиц кокса.

Еще одна проблема эксплуатации на многих предприятиях связана со стремлением избежать производства дробевидного «кокса-ореха», обусловленного трудностью резания кокса. Сырьё с высоким содержанием асфальтенов и ароматики склонно чаще давать дробевидный, чем губчатый кокс. Работа при повышенных температурах и пониженных давлениях также повышает вероятность получения такого кокса. Однако именно такие условия способствуют максимальному выходу жидких продуктов. На установках, предназначенных для производства топливного кокса, экономически целесообразнее работать при условиях, способствующих получению «кокса-ореха», а не губчатого кокса. Это объясняется повышением выхода жидких продуктов, расширением границ благоприятной номенклатуры сырья, а также возрастанием пропускной способности вследствие ускорения циклов работы коксовых камер. Применения на своих установках передовые методики эксплуатации и механической обработки кокса, *ConocoPhillips* показала, что можно эффективно и безопасно перерабатывать «кокс-орех». Строгое соблюдение порядка эксплуатации установки и выгрузки кокса снижает вероятность проблем чрезмерного скопления и обрушения последнего, которыми обычно сопровождается производство дробевидного кокса.

Персонал, занимающийся вопросами обслуживания и безопасности, подключается к работе еще на стадии проектирования. Включение в проект аспектов надежности, наряду с графиками планово-предупредительного обслуживания, улучшает показатели работы установки. Один из конкретных примеров реализации аспекта надежности в принципах проектирования — производительность ковшового крана, достаточная для того, чтобы успеть переработать объем кокса, скопившийся за время ежедневного планово-предупредительного обслуживания. Еще одним важным преимуществом установок коксования *ConocoPhillips* является более длительный по сравнению с другими установками срок службы коксовых камер.

*ConocoPhillips* уделяет значительное внимание продлению долговечности коксовых камер и как эксплуатирующая компания, и как поставщик технологии. Преждевременная замена коксовых камер не только требует значительных средств, но и отнимает от одного до двух месяцев на демонтаж и монтаж. При разработке проектной документации генеральный подрядчик снабжается подробными указаниями по изготовлению, составленным на основании анализа обширных промышленных данных методом конечных элементов. Для наблюдения за состоянием коксовых камер, выработки мер по уменьшению напряжений, возникающих при нормальной циклической работе, и определения остаточного ресурса службы коксовых камер на некоторых установках коксования компании применяются следующие методы:

- изучение акустических шумов для выявления и определения местоположения трещин, а также наблюдения за их развитием;
- оценка влияния температур и давлений на напряжения в коксовой камере с помощью тензометрических датчиков;
- внутреннее лазерное сканирование в промежутках между очисткой и подогревом коксовых камер для определения деформированных участков;
- наблюдение за температурой корпуса коксовых камер для слежения за термическими напряжениями в течение полного цикла коксования.

На корпусах коксовых камер нескольких заказчиков установлены, как часть программы профилактического осмотра, термопары и тензодатчики.

Еще одно преимущество заказчиков *ConocoPhillips* — ее опыт внедрения автоматического управления процессом на установках замедленного коксования. Оно обычно реализуется в виде многопараметрического управления на основе модели с применением одного из нескольких имеющихся на рынке инструментов (таких как технология многопараметрического упреждающего управления (*RMPC*T) или технология управления в динамическом режиме (*DMCPlus*)). Стратегия автоматического управления процессом коксования включает в себя, кроме управления на основе модели, специальные расчеты и программы, например для прогнозирования состояния коксовой камеры. Эти приложения, используя модели, полученные при испытаниях на действующей установке, управляют работой последней, прогнозируют и оптимизируют ее. Выгоды от применения автоматического управления процессом на УЗК заключаются в продлении цикла эксплуатации печей, улучшении управления при незапланированных остановках, уменьшении влияния циклического переключения камер на колонну фракционирования и циркуляционные системы, улучшении управления свойствами продуктов, возможности эксплуатации оборудования близко к технологическим пределам и повышении пропускной способности установки.

## ВОПРОСЫ БЕЗОПАСНОСТИ

Безопасность персонала — непреходящая ценность, и ее непрерывному улучшению *ConocoPhillips* уделяет значительные внимание и ресурсы. В 2001 г. компания *Conoco* пятый год подряд взяла первое место в нефтегазовой промышленности по этому показателю. Как сообщает Американский нефтяной институт (*API*), за последние 23 года *Conoco Inc.* уже 17 раз становилась лидером в этой области. Более того, уровень травматизма в *Conoco* в три раза ниже, чем в других компаниях, отчитывающихся по безопасности перед *API*. Принцип «безопасность прежде всего» принят на вооружение как на собственных предприятиях *ConocoPhillips*, так и на установках ее заказчиков.

Одним из наиболее примечательных за последнее время улучшений в области минимизации травматизма явилась разработка процедуры всесторонней проверки безопасности и порядка аварийной эвакуации персонала установок коксования. Несмотря на усиление внимания к технике безопасности в результате появления за последнее десятилетие новых норм в данной области (таких как *OSHA 29 CFR 1910*), число несчастных случаев на установках коксования в целом возросло. Компании, в которых происходили несчастные случаи, зачастую располагали качественными системами анализа производственных опасностей и планами мероприятий в аварийных ситуациях. *ConocoPhillips* провела детальное исследование, чтобы определить, как лучше всего обеспечить дополнительную защиту персонала и оборудования. Собранные данные показали, что все несчастные случаи, независимо от их первопричины, происходят в зонах верхнего и нижнего люка коксовой камеры и сливных линий. В этих зонах персонал подвергается риску воздействия огня, получения тепловых ожогов, выброса из коксовых камер и обрушения коксовой массы.

Следующим шагом явилась разработка методологии оценки расположения рабочих мест на установке коксования по отношению к основным источникам опасности. Главной целью было принятие мер для снижения опасности и уточнение путей отхода. В большинстве систем обеспечения безопасности был выявлен разрыв между моментом разгерметизации оборудования и временем появления аварийно-спасательной службы.

Поэтому важно было определить естественные пути отхода персонала либо временные места сбора и укрытия людей, с обеспечением мер по их выводу из мест сбора в безопасную зону.

Такая оценка помогла создать на ряде объектов более безопасную рабочую среду. При этом *ConocoPhillips* проводила политику по возможности полного удаления рабочих мест из опасных зон. Примеры — дистанционное сверление и гидрозрезка кокса, полуавтоматические или дистанционно управляемые системы открытия нижних люков камер и передвижные пульта управления клапанами и выдвижными желобами. При отсутствии такой возможности перемещения персонала в более безопасное или защищенное место определялись главные и запасные пути отхода на случай чрезвычайных ситуаций. В последнем случае обеспечивался быстрый доступ персонала к безопасным путям отхода.

Кроме оценки мер безопасности на действующих объектах, *ConocoPhillips* применяет уникальные стандарты проектирования, которые обеспечивают повышенную безопасность работ, выполняемых на новых установках. Так, в конструкции коксовых камер предусмотрены открытые, беспрепятственные пути отхода по всей длине площадок для переключения камер и открытия верхних люков, причем площадки располагаются на одной высоте. Это обеспечивает повышенную доступность путей отхода и лучшее взаимодействие персонала в процессе переключения камер. Конструкция участка выхода линий отвода паров из камер способствует защите персонала от вредных испарений, которые могут прорваться через верхний люк. Желоб с наклонными стенками и амбар обеспечивают ограждение и поглощение энергии в случаях выброса горячего кокса из камеры. Защищенные патентами методики переключения, обработки паром, охлаждения и выгрузки камер существенно снижают возможность образования горячих зон в слое кокса, что, в свою очередь, обеспечивает большую безопасность и чистоту процесса сверления и резания кокса.

*ConocoPhillips* внедрила на установках коксования и других технологических установках методики анализа безопасности по видам работ и периодического анализа опасных технологических факторов. Последняя была недавно пересмотрена и пополнена методологией анализа уровней защиты (*LOPA*) — полуколичественным инструментом для оценки достаточности средств защиты. Многопрофильная группа применяет эту методику для измерения достаточности уровней защиты (сигнализации, предохранительных клапанов, схем управления и т. д.) от потенциальных последствий технологических отклонений (риск для персонала, потеря герметичности и т. д.). Методика оценивает порядок величины риска и помогает выявить необходимость дополнительных средств защиты. Один из последних примеров применения анализа уровней защиты — оценка средств защитной блокировки установки коксования. С помощью этого инструмента *ConocoPhillips* помогает заказчикам оценивать и разрабатывать исчерпывающую логику систем защитной блокировки.

## ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ

Другой общепризнанной ценностью является охрана окружающей среды. *ConocoPhillips* помогает улучшить экологическую безопасность процесса, принимая дополнительные меры по снижению уровня шума и загрязнения атмосферы и водных ресурсов. Последнее событие в этом направлении — рассмотрение подписания соглашений с Федеральным агентством США по вопросам охраны окружающей среды (*EPA*), министерством юстиции и правительствами отдельных штатов. По этим соглашениям нефтеперерабатывающие предприятия обязуются внедрить у себя технологии и оборудование для

существенного снижения выбросов  $\text{SO}_2$  и  $\text{NO}_x$  технологическими установками, а также усовершенствовать программы мониторинга и ограничения неконтролируемых выбросов в атмосферу. *ConocoPhillips*, как поставщик технологии замедленного коксования, принимает на себя обязательство провести для *EPA* обширное исследование по минимизации объема факельных газов для оценки передового опыта эксплуатации и методов проектирования факелов, обслуживающих УЗК. В этом исследовании будут изучаться методы оптимальной утилизации факельного газа и создания бесфакельной схемы замедленного коксования.

На старых УЗК главными источниками загрязнения воздуха являются выбросы из дымовой трубы печи и отходящие газы замкнутой системы продувки, отводимые в факельную установку НПЗ. На этапах прогрева и охлаждения углеводородные пары выходят через верх коксовой камеры и поступают в замкнутую систему продувки; несконденсировавшиеся газы обычно направляют сразу в факельную установку. В более современных конструкциях отходящий газ возвращается в сборник верхнего продукта колонны фракционирования для дальнейшей переработки на установке извлечения легких фракций. Это изменение значительно снижает объемы газа, поступающего из установки коксования в факельную систему. В целях дальнейшего снижения загрязнения воздуха, особенно выбросами  $\text{SO}_2$ , на многих предприятиях после замкнутой системы продувки устанавливают системы утилизации факельного газа низкого давления. Для уменьшения выбросов дымовых труб важно оптимизировать условия эксплуатации печей установок коксования. Увеличению общей эффективности может способствовать установка подогревателей воздуха и автоматизированных систем управления.

Хотя на охлаждение на установке коксования расходуют сравнительно мало воды, для процессов выгрузки и механической обработки кокса она нужна в больших объемах. Установки коксования и прокаливания могут создавать запыленную атмосферу. Для снижения загрязнения воды и воздуха необходимо точно регулировать количество воды, расходуемой при механической обработке и обезвоживании кокса. Чрезмерный расход воды означает повышенный объем сточных вод, а при слишком малом ее расходе увеличивается запыленность воздуха. Обычно весь объем воды, расходуемый при выгрузке и механической обработке кокса, повторно используется на самой установке.

## ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ

### Относительные цены на кокс

Большинство производителей прокаленного анодного кокса сконцентрировано на побережье Мексиканского залива, поэтому ценообразование на кокс, как правило, привязано к этому региону. Транспортные расходы — существенная составляющая, влияющая на конечную цену, которую производитель получает за свой кокс. К важным факторам, определяющим транспортные издержки, относятся расстояние от места производства до рынков сбыта и доступные в регионе виды транспорта (водный, автомобильный или железнодорожный). Кроме транспортных расходов, другими факторами, обуславливающими цены на прокаленный анодный кокс, являются перспективы рынка срочных сделок и содержание примесей в коксе. Высококачественный прокаленный анодный кокс должен содержать не более 1 %масс. серы, 10 %масс. летучих веществ, 100 г/т ванадия и других металлов — не более, чем указано в столбце «Типичные значения» табл. 12.1.1. Цена на высококачественный сырой анодный кокс составляет (в зависимости от того, какие сделки преобладают на рынке — покупки или продажи) от 70 до 90 долл. за сухую короткую тонну (*dry short ton* — *DST*; 1 *DST* = 2000 фунтов = 907,18 кг). Анодный кокс

наименее желательного качества имеет свойства, указанные в столбце «Максимальные значения» табл. 12.1.1, и стоит, в зависимости от состояния рынка сырого кокса для прокалики, от 40 до 70 долл. за *DST*.

Расходы на транспортировку как топливного, так и анодного кокса могут составлять существенную часть цены. Если брать за точку отсчета побережье Мексиканского залива, цены на топливный кокс с индексом размалываемости 40 и содержанием серы 6 %масс. составляют от 5 до 20 долл./*DST*. Кокс с индексом размалываемости 50 и содержанием серы 4,5 %масс. ценится на 5–10 долл. выше, чем кокс с содержанием серы 6 %масс. Низкосернистый кокс с западного побережья США обычно на 10 долл. дороже, чем кокс побережья Мексиканского залива с содержанием серы 4,5 %масс. Однако рынок топливного кокса неустойчив и цены могут колебаться между крайними значениями, иногда за считанные месяцы.

### Доходность производства

В табл. 12.1.5 численно представлены выгоды от применения патентованных технологий *ConocoPhillips*. При этом показан прирост выручки от производства продуктов УЗК с пропускной способностью 60 000 барр./сут сырья по сравнению с установкой с такой же пропускной способностью, но применяющей традиционные технологии коксования. Сырьем в обоих случаях являются остатки ближневосточной нефти. Цены на жидкие и газообразные продукты приняты равными среднегодовым спотовым ценам на рынке побережья Мексиканского залива. Остатки большинства сортов ближневосточных нефтей пригодны для производства лишь топливного кокса; поэтому цена на кокс принята равной 5 долл./*DST*.

Таблица 12.1.5. Доходность (млн долл./г.) УЗК *ConocoPhillips* и обычных установок

Сырьё	Остатки ближневосточной нефти с температурой кипения выше 1050 °F (565 °C)	
Плотность по <i>API</i>	5,64	
Коксуемость по Конрадсону, %масс.	22,96	
Рабочее давление, фунт/дюйм <sup>2</sup> (кг/см <sup>2</sup> )	15 (1)	
Пропускная способность, барр./сут	60 000	
	Традиционная установка	Установка <i>ConocoPhillips</i>
Продукты C <sub>4</sub> и более легкие	63	75
C <sub>5</sub> –335 °F	103	109
335–650 °F	150	117
> 650 °F	149	179
Кокс	5	5
Прирост доходов при применении технологии <i>ConocoPhillips</i> = 13,5 млн долл./г.		

### Расход энергоносителей

Фактический расход энергоносителей на установке коксования зависит от ее конструкции. В табл. 12.1.6 приведены итоговые данные по расходу энергоносителей для четырехкамерной установки *ConocoPhillips*, упоминаемой в разделе описания процесса и вырабатывающей кокс топливного или анодного качества. Потребляемая полезная мощность включает в себя мощность компрессора влажного газа, мостового ковшового



крана и дробилки и не включает мощность водяного насоса, которая составляет около 4400 л. с. и потребляется в течение 2—3 ч за цикл работы камер.

**Таблица 12.1.6.** Расход энергоносителей установкой коксования *ConocoPhillips* с пропускной способностью 60 000 барр./сут

Энергоноситель	Расход
Полезная мощность, л. с.	13 940
Топливный газ, млн БТЕ/ч (млн ккал/ч)	361 (91)
Пар под давлением 600 фунт/дюйм <sup>2</sup> , фунт/ч (кг/ч)	13 400 (6084)
Пар под давлением 475 фунт/дюйм <sup>2</sup> , фунт/ч (кг/ч)	52 000 (23 608)
Пар под давлением 150 фунт/дюйм <sup>2</sup> , фунт/ч (кг/ч)	7350 (3337)
Питательная вода котла, галлон/мин (л/мин)	140 (530)
Конденсат, галлон/мин (л/мин)	25 (95)

### Капитальные затраты

Капитальные затраты на новую установку коксования с учетом монтажа сильно зависят от проектных технических условий, нефтеперерабатывающего предприятия, в состав которого она входит, и географического местоположения. Капитальные затраты на установку коксования с пропускной способностью 60 000 барр./сут, спроектированную недавно *ConocoPhillips*, составили около 180 млн долл. в ценах 2000 г. Затраты включают проектирование и сооружение четырехкамерной секции коксования, секции фракционирования, установки извлечения газа, оборудования для механической обработки кокса до входа дробилки, замкнутой системы продувки, а также инженерно-технические расходы и лицензионные отчисления. Около 20—25% от суммарных капитальных затрат приходится на оборудование установки извлечения газа.

## ОПЫТ ПРОМЫШЛЕННОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ

*ConocoPhillips* располагает богатым опытом проектирования, эксплуатации и обслуживания УЗК, составляющим в общей сложности около 50 лет. Ценные знания в сочетании с непрекращающимися исследовательскими и опытно-конструкторскими работами сделали *ConocoPhillips* пионером в области замедленного коксования.

*ConocoPhillips* также является единственным поставщиком технологии замедленного коксования, который одновременно эксплуатирует собственные установки коксования. Обширные знания по эксплуатации и обслуживанию — одно из важных преимуществ, передаваемых заказчикам *ConocoPhillips*. В табл. 12.1.7 перечислены 16 действующих установок коксования, которые *ConocoPhillips* эксплуатирует единолично или совместно с другими компаниями.

Кроме этих установок, технология *ConocoPhillips* применяется более чем на 30 УЗК по всему миру. 11 новых и 9 реконструированных установок коксования, введенных в эксплуатацию начиная с 1987 г., дают основание утверждать, что *ConocoPhillips* оказывает заказчикам наиболее квалифицированную в отрасли техническую и эксплуатационную поддержку. В табл. 12.1.8 перечислены УЗК, лицензированные *ConocoPhillips*.

*ConocoPhillips* обеспечивает заказчиков технологии замедленного коксования технологической и конструкционной проектной документацией печи и колонны фракционирования, коксовых камер, замкнутой системы продувки, оборудования гидравлической

Таблица 12.1.7. Установки коксования, эксплуатируемые *ConocoPhillips*

Местоположение	Установка	Производительность в 2001 г., тыс. барр./сут	Число коксовых камер
Альянс, Луизиана, США		26,0	2
Биллингс, Монтана, США		19,25	2
Лос-Анджелес, Калифорния, США		52,7	4
Хосе, Венесуэла		63,0	4
Норт-Линкольншир, Англия	A	42,5	4
То же	B	29,5	4
Лейк-Чарлз, Луизиана, США	A	53,5	4
То же	B	14,0	4
Мелака, Малайзия		22,93	2
Карлсруэ, Германия		36,0	2
Хосе, Венесуэла		61,0	4
Понса Сити, Оклахома, США		26,2	2
Родео, Калифорния, США		29,0	2
Санта Мария, Калифорния, США	A	11,9	2
То же	B	11,9	2
Суини, Техас, США		65,9	4

выгрузки и системы механической обработки сырого кокса. Кроме того, *ConocoPhillips* предлагает заказчикам широкий спектр услуг по обучению операторов, поддержке при строительстве и пуске установки, а также множество технических услуг.

Заказчикам предоставляется возможность углубленного практического обучения операторов на установках коксования *ConocoPhillips* в США. Программу обучения можно адаптировать к уровню квалификации операторов и потребностям заказчика. В число дополнительных возможностей обучения входят управление установкой коксования и техническая программа для руководителей работ и технического персонала, разработка методик эксплуатации и обучение методам технического обслуживания с привлечением персонала собственных установок коксования *ConocoPhillips*.

На этапах пятидесяти- и девяностопроцентного завершения строительства установки проводится специальная проверка, целью которой является подтверждение того, что все аспекты технологии, эксплуатации и обслуживания реализуются надлежащим образом. Кроме того, при желании может быть проведена проверка готовности к эксплуатации, направленная на оценку планирования, знания порядка эксплуатации и обслуживания, а также на выявление возможностей лабораторных испытаний, определения кадровой потребности и т. д. Каждая группа проверки обычно состоит из инженеров-механиков, инженеров-технологов и производственных представителей.

Для обеспечения эффективного и безопасного пуска установки *ConocoPhillips* обычно предоставляет на несколько недель собственных инженеров-технологов, операторов и механиков, работающих на установках коксования компании. *ConocoPhillips* также предоставляет по запросу техническую поддержку и информационные услуги в период промышленной эксплуатации установки. Сюда входят техническая поддержка по

Таблица 12.1.8. Заказчики технологии замедленного коксования *ConocoPhillips*

Год	Первоначальный заказчик	Местоположение	Первоначальная проектная пропускная способность, тыс. барр./сут	Производство кокса, тыс. т/г.
1981	<i>Tenneco</i>	Чалметт, Луизиана	19	435
1982	<i>Gulf*</i>	Альянс, Луизиана	19	278
1983	<i>Texaco*</i>	Эльдорадо, Канзас	16	228
1984	<i>Petrocokes</i>	Япония	13	229
1984	<i>Amoco*</i>	Уайтинг, Индиана	23	443
1984	<i>Amoco*</i>	Йорктаун, Вирджиния	13	226
1987	<i>Praoil*</i>	Гела, Италия	27	438
1988	<i>Praoil</i>	Гела, Италия	19	370
1989	<i>Star Enterprise</i>	Порт-Артур, Техас	40	739
1989	<i>Frontier*</i>	Чейенн, Вайоминг	10	200
1991	<i>Nippon</i>	Япония	20	278
1993	<i>VEBA*</i>	Германия	10	170
1993	<i>MRC</i>	Малайзия	21	400
1994	<i>Ultramar</i>	Канада	24	277
1994	<i>Petrozuata</i>	Венесуэла	26	601
1995	<i>Petrozuata</i>	Венесуэла	26	601
1995	<i>Wintershall*</i>	Германия	20	190
1997	<i>Suncor</i>	Канада	100	1245
1997	<i>Midor</i>	Египет	23	370
1998	<i>Suncor*</i>	Канада	120	1494
1998	<i>Phillips/PDVSA</i>	Суини, Техас	58	1426
1998	<i>MiRO*</i>	Германия	22	400
1998	<i>Exxon</i>	Бэйтаун, Техас	40	1026
1998	<i>Exxon*</i>	Батон Руж, Луизиана	103	1472
1999	<i>Marathon</i>	Гэривилль, Луизиана	35	869
1999	<i>Hovensa</i>	Сен-Круа, Вирджинские острова	58	1426

\* Перевод существующей установки на технологию замедленного коксования *ConocoPhillips*. Все остальные установки — новые.

обслуживанию, услуги по техническому обоснованию и проектированию расширения производства, устранению проблем эксплуатации печи и колонны фракционирования и т. д., поддержка конечных пользователей и прикладные исследования, такие как исследования на опытных установках, оценка сырья, исследование зависимостей между усовершенствованиями процесса и продукцией.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Выражаем благодарность коллегам из *ConocoPhillips*, которые помогли в подготовке и редактировании данной главы. Без их знаний и усилий эта глава вряд ли появилась бы на свет.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Charles Kruse, Ralph Ragsdale, Jim Roth, and Gary Hughes, "Low Pressure Coker Operation with Distillate Recycle," NPRA Annual Meeting, San Francisco, March 1995.
2. Gary Hughes, Brian Doerksen, Ann Englehorn, and Sim Romero, "Tutorial: Delayed Coking Commercial Technology," AIChE Spring National Meeting, Atlanta, March 2000.
3. Harad Onder and Edward Bagdoyen, *Everything You Always Wanted to Know About Petroleum Coke*, Precision Printers, 1997.
4. Earl F. Bradshaw, photo: Delayed coker complex in ConocoPhillips' Refinery at Lake Charles, La.

## Глава 12.2

# ПРОЦЕСС ЗАМЕДЛЕННОГО КОКСОВАНИЯ КОМПАНИИ *FOSTER WHEELER*

Говард М. Файнтух  
Кеннет М. Негин  
*Foster Wheeler USA Corporation*  
*Clinton, New Jersey*

Замедленное коксование — важный процесс превращения остатков тяжелой высокосернистой нефти в моторные топлива и кокс.

Легко показать, что по количеству действующих установок и их суммарной пропускной способности замедленное коксование представляет собой наиболее часто применяемый процесс переработки остаточного сырья. Кроме того, ввиду широкой распространенности о замедленном коксовании говорят как об эталоне, относительно которого следует оценивать другие процессы, менее проверенные в промышленных масштабах [2].

Несмотря на широкое промышленное применение процесса, лишь сравнительно небольшое число подрядчиков и нефтеперерабатывающих компаний по-настоящему владеют его технологией, так что процесс приобрел в каком-то роде репутацию «темного» и даже «магического» [3].

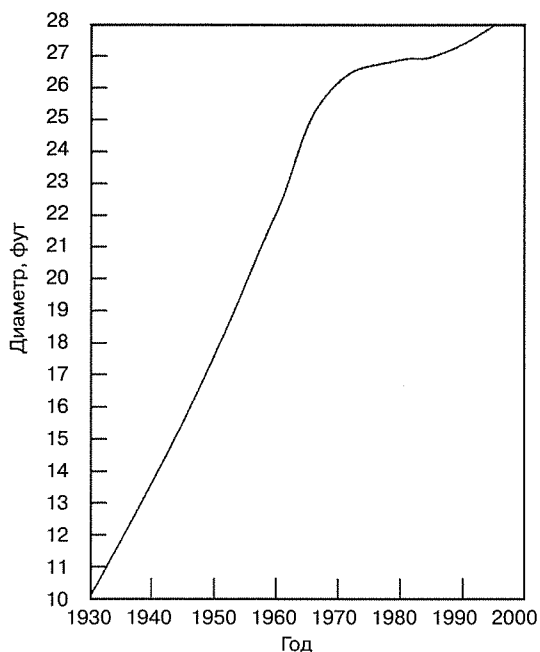
В историческом перечне достижений нефтяной промышленности указывается, что процесс замедленного коксования был впервые разработан в 1928 г. [4]. Известно, что на первых НПЗ термический крекинг остаточного сырья в жестких условиях мог приводить к нежелательному отложению кокса в печах. Путем изучения принципов проектирования печей были найдены методы, позволявшие быстро поднять температуру остаточного сырья выше температуры коксования, не допуская при этом отложения кокса в трубах самой печи. Названием «замедленное коксование» процесс обязан расположению теплоизолированной камеры после печи с тем, чтобы коксование происходило после печи, но до последующей переработки [5].

Следующим шагом было добавление второй коксовой камеры. Это удвоило длительность цикла эксплуатации оборудования и привело к разработке технологии переключения камер без остановки процесса [6]. В начале 1930-х гг. коксовые камеры имели максимальный диаметр 10 футов (3 м) [7]. В настоящее время устанавливают камеры коксования диаметром до 30 футов (9 м). На рис. 12.2.1 показана общая тенденция увеличения диаметра камер коксования с 1930 по 1995 г.

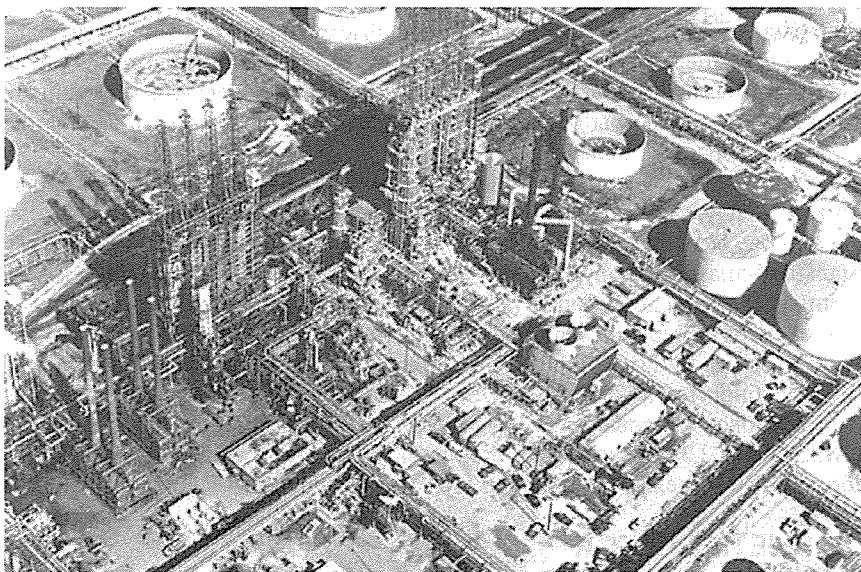
По состоянию на 1 января 1995 г. в США эксплуатировалось 45 УЗК с суммарной пропускной способностью 1 598 000 барр./сут [8]. Статистика суммарной пропускной способности установок коксования США с 1946 по 1995 г. приведена в табл. 12.2.1 [9, 10]. На рис. 12.2.2 и 12.2.3 показаны две установки замедленного коксования, одна из которых работает на побережье Мексиканского залива, а другая — в Нидерландах.

## ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА

На технологической схеме (рис. 12.2.4) показаны секции коксования, фракционирования, продувки и выработки пара типичной УЗК. Связанная с ней установка улавливания паров показана отдельно на рис. 12.2.5, а установка прокаливания кокса — на рис. 12.2.6, 12.2.7. Ниже приводится краткое описание каждой секции.



**Рис. 12.2.1.** Кривая роста максимального диаметра камер коксования

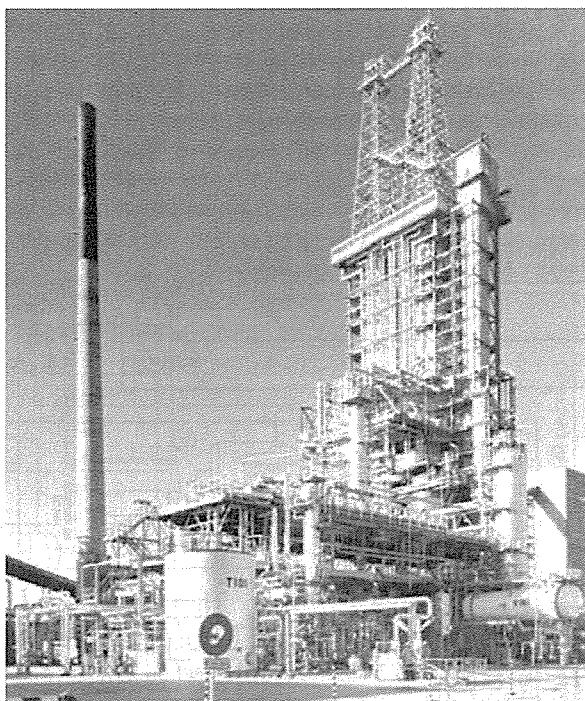


**Рис. 12.2.2.** УЗК на североамериканском побережье Мексиканского залива. В центре слева и правее показаны четыре камеры коксования с буровыми вышками для гидравлической выгрузки кокса. Внизу слева расположены две печи с четырьмя дымовыми трубами. Справа в центре видны еще две печи с дымовыми трубами

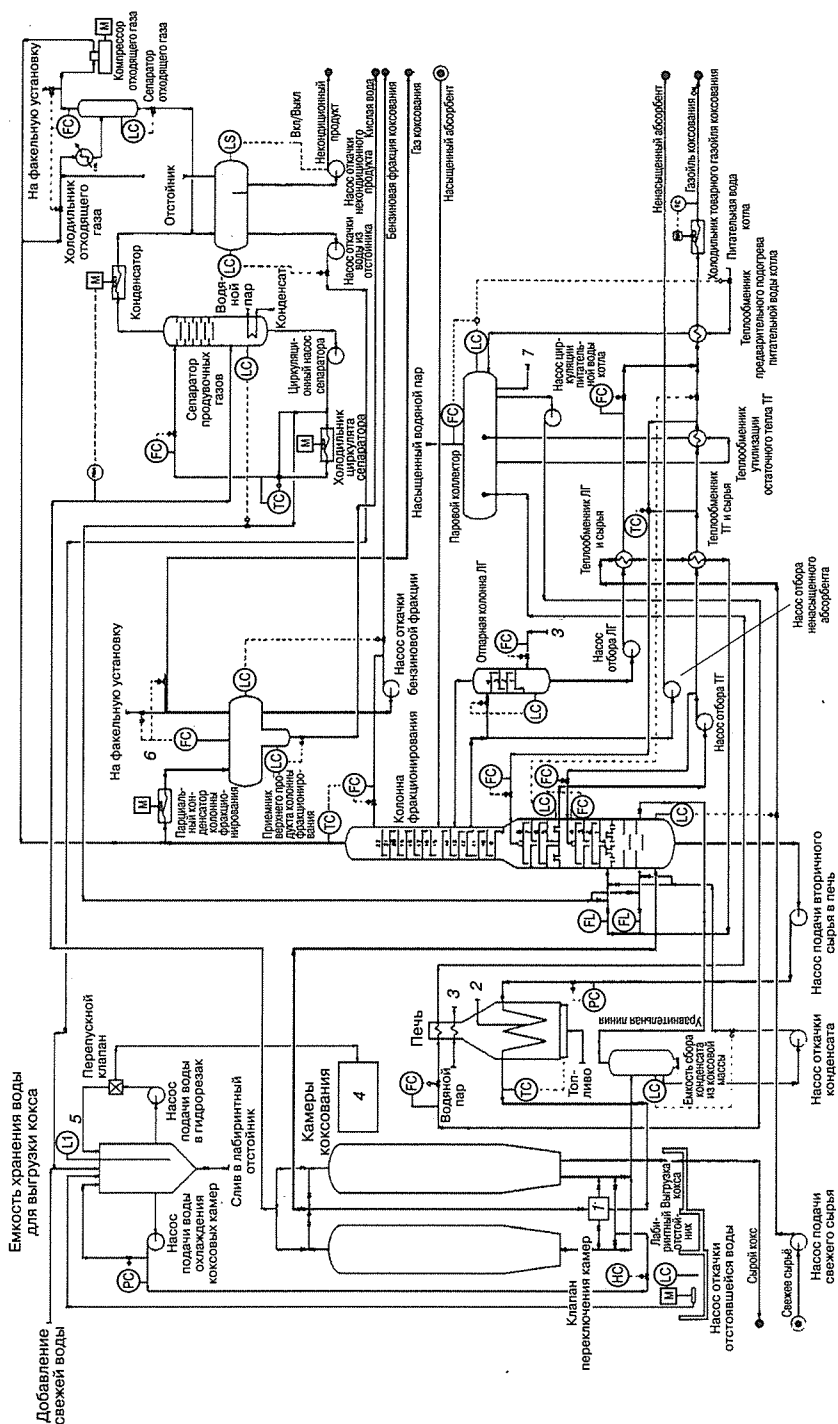
**Таблица 12.2.1.** Статистика суммарной пропускной способности установок коксования США

Год	Суммарная пропускная способность установок коксования, барр./сут
1946	102 000
1950	158 000
1960	475 000
1970	835 000
1973	1 008 000
1982	1 118 100
1995	1 598 000

Источник: W. L. Nelson, *Oil Gas J.*, 74, 60 (May 24, 1976); *Oil Gas J.*, 80, 81, 130 (Mar. 22, 1982); *Oil Gas J.*, 92, 51, 53 (Dec. 19, 1994).

**Рис. 12.2.3.** Современная установка по производству игольчатого кокса в Нидерландах.

В центре расположены две камеры коксования с буровыми вышками для гидравлической выгрузки кокса. Камеры приподняты, и кокс имеет возможность перемещаться самотеком, а его механическая обработка осуществляется в полностью закрытом пространстве, что объясняется экологическими соображениями. Слева видна дымовая труба

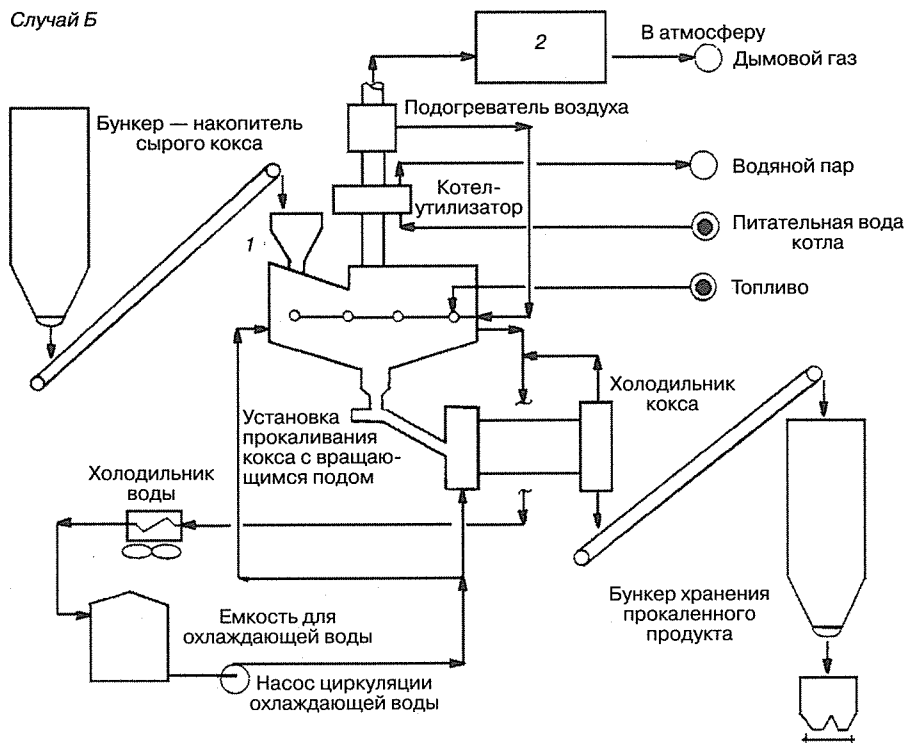


**Рис. 12.2.4.** Технологическая схема типичной установки замедленного коксования: 1 — электромагнитный клапан; 2 — пар в змеевики печи; 3 — перегретый пар; 4 — оборудование гидравлической выгрузки кокса; 5 — перелусная линия насоса подачи воды в гидрозарез; 6 — регулятор разделения потока; 7 — слив конденсата парового коллектора; М — двигатель; LS — индикатор нагрузки; HC — ручной командоконтроллер; LC — уровень; FC — регулятор потока; FI — расходомер; TC — контроллер температуры









**Рис. 12.2.7.** Упрощенная схема установки прокаливания кокса, случай Б (схема с вращающимся подом): 1 — бункер подачи сырого кокса; 2 — система контроля загрязняющих выбросов (при необходимости)

### Секция коксования

Сырьё (атмосферные или вакуумные остатки) предварительно подогревается путем теплообмена с газойлем, а затем поступает в нижнюю часть колонны фракционирования. Там оно смешивается с рециркулятом, конденсирующимся внизу колонны, и прокачивается насосом через печь, где быстро нагревается до температуры, требуемой для образования кокса в коксовых камерах. В змеевики печи часто вводится водяной пар, чтобы поддержать требуемую минимальную скорость потока и время пребывания сырья, а также чтобы подавить образование кокса в трубах печи.

Парогазовая смесь, выходящая из печи, попадает в камеру коксования, где жидкость превращается в кокс и пары легких углеводородов. Пары поднимаются и выходят через верх камеры.

Для работы установки требуются как минимум две камеры коксования. Пока одна камера загружается из печи сырьем, которое преобразуется в кокс и газ, из другой выгружается кокс.

### Секция фракционирования

Пары, выходящие через верх камеры коксования, подаются под нижнюю каскадную тарелку колонны фракционирования, где их часто охлаждают и промывают горячим рециркулирующим газойлем, подаваемым в тарельчатую промывную секцию колонны.

Одновременно с очисткой и охлаждением паров продуктов происходит конденсирование рециркулята. Рециркулят, смешанный со свежим сырьем, подается снизу фракционирующей колонны в печь. Промытые пары поднимаются в ректификационную секцию колонны. Циркулирующий ТГ, отбираемый с циркуляционной тарелки, отводит тепло из колонны, охлаждая восходящие пары; большая часть газойля конденсируется. Горячий ТГ, отбираемый из колонны, можно использовать в ребойлере колонн установки извлечения газов, для подогрева сырья или для выработки пара. Товарный ТГ частично охлаждается путем теплообмена с сырьем, а затем доохлаждается воздухом до температуры хранения. Товарный ЛГ отпаривают в стриппинге для удаления легких фракций, частично охлаждают путем теплообмена с сырьем и также доохлаждают воздухом до температуры хранения.

Если в схему включена установка извлечения легких фракций, может потребоваться система циркуляции абсорбирующей среды. Ненасыщенный абсорбент отбирается в виде бокового погона колонны фракционирования, охлаждается теплообменом с насыщенным абсорбентом, затем охлаждается воздухом и подается на верх абсорбера. Насыщенный абсорбент после подогрева теплообменом с ненасыщенным возвращают на верхнюю теплообменную тарелку выше тарелки отбора ненасыщенного абсорбента.

Перед поступлением в приемник верхнего продукта пары, выходящие с верха колонны фракционирования, частично конденсируются в парциальном конденсаторе наверху колонны и в приемнике отделяются от жидкости. Пары под контролируемым давлением поступают в газовый компрессор установки извлечения легких фракций. Часть сконденсированной углеводородной жидкости из приемника верхнего продукта подается для орошения наверх колонны фракционирования. Остаток жидкости вместе с компримированными парами направляется на установку извлечения легких фракций. Кислая вода из приемника верхнего продукта откачивается в систему переработки сточных вод.

### **Система продувки установки коксования**

Система продувки камер коксования используется для извлечения паров углеводородов и воды, образующихся при охлаждении и пропарке камер. Она предназначена для уменьшения загрязнения воздуха. Система [7] включает в себя сепаратор, конденсатор, отстойник, холодильник циркулирующего продукта сепаратора, систему компримирования отходящего газа и сопутствующие насосы.

На этапе охлаждения коксовых камер пар и вязкие воскообразные концевые фракции поступают в сепаратор системы продувки, где конденсируются при контакте с охлажденным циркулирующим продуктом, который также разбавляет концевые фракции. Разбавленные фракции отбираются с низа сепаратора и после охлаждения возвращаются на верх сепаратора. Избыток циркулирующего продукта возвращается в колонну фракционирования. Для разбавления смеси в сепаратор по мере необходимости подается ЛГ.

Пар и легкие углеводороды с верха сепаратора проходят через конденсатор, а затем поступают в отстойник, где нефтепродукт отделяется от воды и откачивается в хранилище некондиционного продукта, а вода направляется в систему переработки сточных вод или в емкость хранения воды для выгрузки кокса на повторное использование.

Пары легких углеводородов с верха отстойника охлаждаются и в сепараторе отходящих газов отделяются от жидкости, после чего поступают в компрессор отходящего газа. Уловленный отходящий газ подается на вход парциального конденсатора колонны фракционирования либо (как вариант) сразу направляется в систему извлечения топливного газа.

## Выработка пара

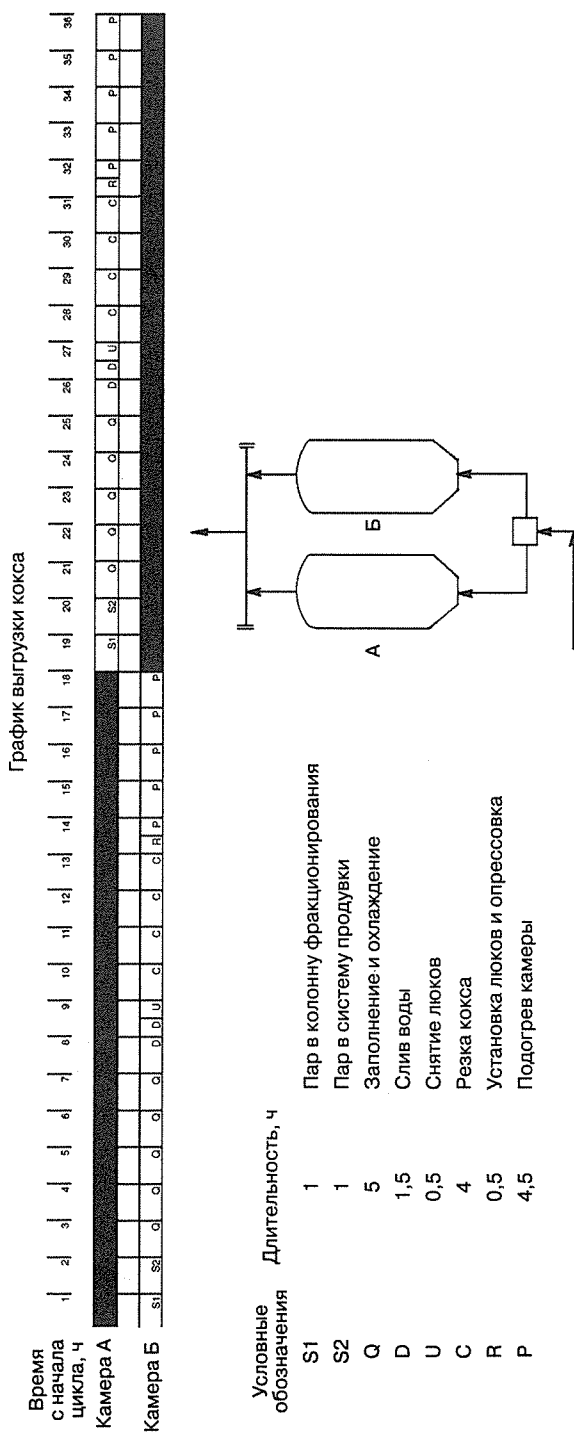
Тепло, отводимое из колонны фракционирования циркулирующим ТГ, используется для предварительного подогрева сырья и выработки пара. В конвективной секции печи может вырабатываться дополнительное количество пара. При этом используется общий паровой коллектор. Циркуляция через змеевик генерации пара осуществляется насосом циркуляции питательной воды котла.

## График выгрузки кокса

Выгрузка кокса осуществляется в несколько этапов:

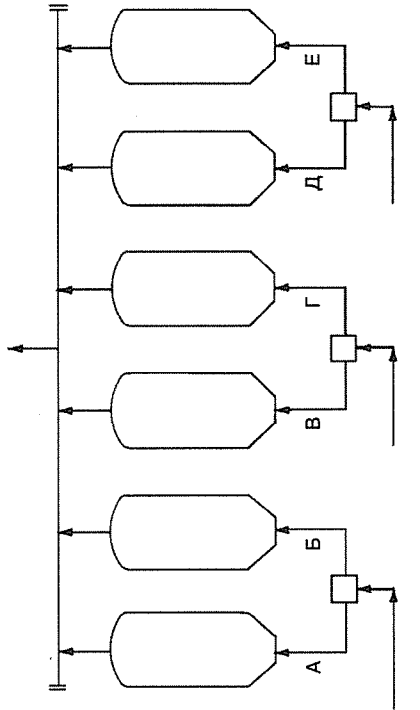
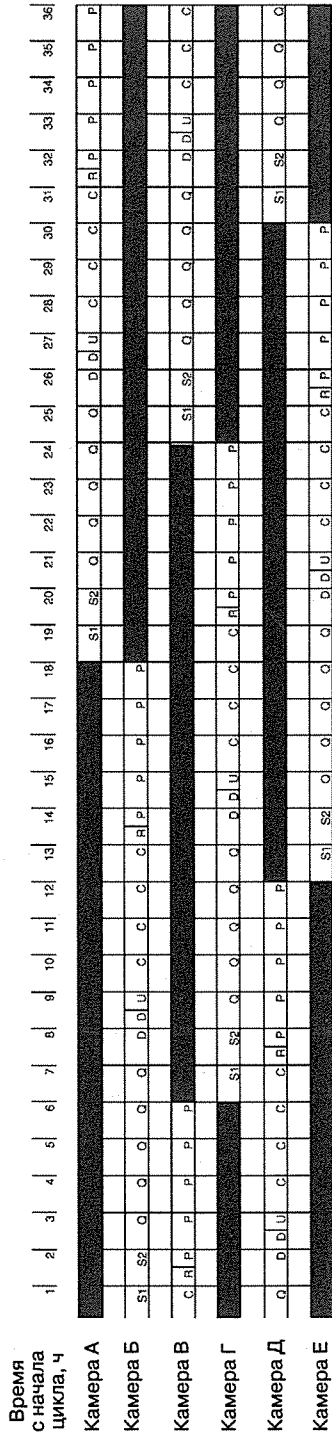
1. *Пропаривание.* Камеру коксования полностью пропаривают для удаления жидких остатков сырья. Смесь пара и углеводородов сначала подают в колонну фракционирования, а затем перенаправляют в систему продувки, где улавливаются тяжелые концевые фракции.
2. *Охлаждение.* Камеру заполняют водой, и кокс охлаждается до температуры ниже 93 °С. Пар, образующийся при охлаждении, конденсируется в системе продувки.
3. *Слив.* Охлаждающую воду сливают из камеры и после отстаивания направляют на повторное использование.
4. *Снятие люков камеры.* При подготовке к выгрузке кокса снимают верхний и нижний люки камеры.
5. *Выгрузка кокса.* Чаще всего применяется гидравлический способ выгрузки кокса. Высоконапорные струи воды разрезают кокс и отделяют его от стенок камеры. Вода после отделения мелких частиц кокса используется повторно.
6. *Установка люков и опрессовка камеры.* После установки люков на место камеру герметизируют, продувают и опрессовывают.
7. *Подогрев камеры.* Для подогрева холодной коксовой камеры используются водяной пар и углеводородные пары из работающей горячей камеры. Сконденсированная вода направляется в сепаратор системы продувки, а сконденсированные пары углеводородов — в колонну фракционирования или в сепаратор системы продувки.
8. *Коксование.* Подогретая камера переключается на коксование, и цикл повторяется для другой камеры.

На рис. 12.2.8 и 12.2.9 показаны графики выгрузки кокса для установок коксования соответственно с двумя и шестью камерами. Хотя обе они имеют 36-часовой цикл, складывающийся из 18 ч коксования и 18 ч выгрузки кокса, их циклы часто называют *18-часовыми*. На некоторых предприятиях работают с укороченными циклами, когда фактическая продолжительность цикла меньше проектной. Это позволяет увеличить пропускную способность за счет более быстрого заполнения камер коксования. Чтобы справиться с возросшим объемом переработки, используется проектный запас пропускной способности остальной части оборудования установки коксования. Если запаса не хватает, можно без больших затрат реконструировать оставшуюся часть установки. Иногда на малых установках циклы сокращаются вплоть до 11 ч, но гораздо более типичным является короткий цикл длительностью от 14 до 16 ч. Применение коротких циклов на новых установках дает возможность уменьшить емкость коксовых камер и снизить капитальные затраты.



**Рис. 12.2.8.** Типичный цикл двухкамерной установки коксования

График выгрузки кокса



Условные обозначения	Длительность, ч	
S1	1	Пар в колонну фракционирования
S2	1	Пар в систему продувки
Q	5	Заполнение и охлаждение
D	1,5	Слив воды
U	0,5	Снятие люков
C	4	Резка кокса
R	0,5	Установка люков и опрессовка
P	4,5	Подогрев камеры

Рис. 12.2.9. Типичной цикл шестикамерной установки коксования

### Установка извлечения легких фракций

Пары и жидкость из приемника верхнего продукта колонны фракционирования подвергаются дальнейшей переработке на установке извлечения легких фракций. Жидкость поступает непосредственно на верх абсорбера. Пары компримируются и охлаждаются; результирующие пары подаются в низ секции абсорбции, а жидкость — на верх отпарной секции.

Нижний продукт абсорбционно-отпарной колонны содержит основную часть  $C_3$  и более тяжелых фракций сырья. Верхний продукт содержит  $C_2$  и более легкую часть, а также некоторое количество неизвлеченных компонентов  $C_{3+}$ . Последние извлекаются в губчатом абсорбере и возвращаются в колонну фракционирования. Фракции  $C_{2-}$ , выходящие с верха абсорбера, проходят через аминовый абсорбер, где из них удаляется сероводород, а затем поступают в систему топливного газа. В качестве абсорбирующей среды используется боковой погон колонны фракционирования.

Нижний продукт отпарной секции поступает в колонну дебутанизации, с верха которой отбираются фракции  $C_3$  и  $C_4$ , а с низа — стабильная бензиновая фракция. Последняя направляется в емкость или на дальнейшую переработку.

Дистиллят колонны дебутанизации, или СНГ  $C_3-C_4$ , направляется в секцию переработки, где из него удаляются сероводород, меркаптаны и другие соединения серы. В этой секции обычно применяется аминовый абсорбер (жидкостный контактор), а после него — демеркаптанизатор. Отсюда очищенный дистиллят поступает в колонну разделения, где разделяется на товарный СНГ  $C_3$  и  $C_4$ .

### Установка прокаливания кокса

Существует два промышленных способа прокаливания кокса. Это прокаливание на установке с вращающейся печью (см. рис. 12.2.6) и установке с вращающимся подом (см. рис. 12.2.7). Если первый способ применяется в течение уже многих лет, то широкое применение второго наблюдается сравнительно недавно. Эти способы схожи по принципу, но различаются конструктивным исполнением. Ниже приводится краткое описание метода прокаливания на установке с вращающейся печью.

Непрокаленный кокс с еще не удаленными влагой и летучими веществами называют сырым. После того как вода стечет, кокс пропускают через дробилку и затем направляют в бункер сырого кокса установки прокаливания. Скорость подачи кокса в прокалочную печь регулируют дозатором непрерывного действия.

В печи по мере продвижения кокса навстречу потоку тепла удаляются сначала влага, а затем летучие вещества. Теплота подводится горелками, рассчитанными на доступное топливо. Тепло также выделяется при сгорании летучих веществ, высвобождаемых в печи из сырого кокса.

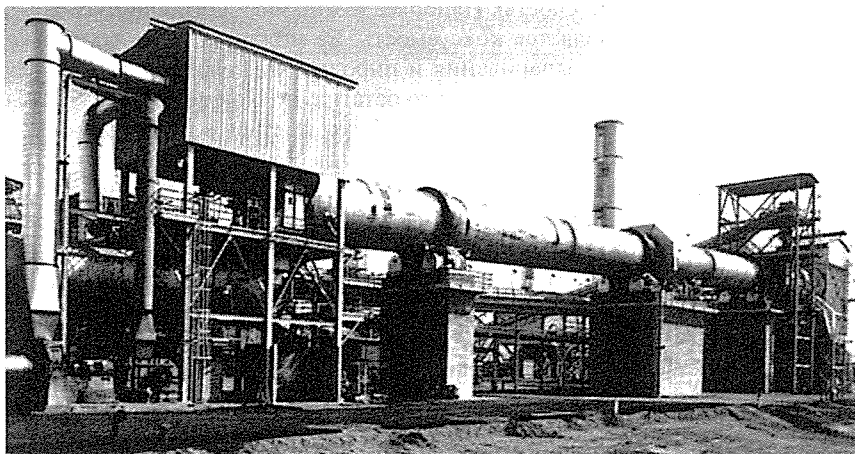
Прокаленный кокс выгружается во вращающийся холодильник, где быстро охлаждается орошением водой, а затем доохлаждается воздушной тягой через холодильник и направляется в хранилище.

Прокалочная установка с вращающейся печью показана на рис. 12.2.10.

## СЫРЬЁ

Установки замедленного коксования чаще всего перерабатывают тяжелое остаточное сырьё — вакуумные, но иногда и атмосферные остатки. В особых случаях, когда нужен высококачественный игольчатый кокс, могут перерабатываться некоторые сорта высо-





**Рис. 12.2.10.** Установка прокаливания кокса компании *Martin Marietta Carbon*, Уилмингтон, Калифорния. Вращающаяся печь имеет размеры 13,5х270 футов и обслуживает установку, производящую 300 000 т прокаленного кокса в год (публикуется с разрешения *Martin Marietta Carbon Co.* и *Kennedy Van Saun Corporation*)

коароматичного тяжелого сырья либо их смеси. Ниже рассматриваются свойства различных видов сырья для УЗК, производящих рядовой или специальный кокс.

### Производство рядового кокса

Наиболее распространенный сорт кокса, производимого большинством современных УЗК, — рядовой кокс, который называют губчатым. Как будет рассмотрено ниже в разделе «Применение нефтяного кокса», кокс, в зависимости от содержания примесей, может быть пригоден для изготовления электродов для алюминиевой промышленности или применяться в качестве топлива.

Для получения рядового кокса обычно используют остатки колонн вакуумной, реже атмосферной перегонки или их смеси.

В табл. 12.2.2 перечислены важнейшие свойства вакуумных остатков нескольких сортов нефти.

**Таблица 12.2.2.** Свойства вакуумных остатков различных сортов сырой нефти

Происхождение нефти	Африка	Юго-Восточная Азия	Мексика	Ближний Восток
Остаток, выкипающий выше, °C	482	482	538	538
Плотность, °API	12,8	17,1	4,0	8,2
Коксуемость по Конрадсону, %масс.	5,2	11,1	22,0	15,6
Содержание серы, %масс.	0,6	0,5	5,3	3,4
Содержание металлов (Ni + V), г/т	50	44	910	90

**Углеродный остаток (коксуемость).** Наиболее важным свойством всякого сырья, определяющим выход кокса, является коксуемость. Ее можно определить как количество углеродного остатка после выпаривания и пиролиза нефтяного продукта [12]. Существует два метода определения углеродного остатка: по Конрадсону (*ASTM D-189*) и по Рэмботтотому (*ASTM D-524*). В данной главе будет иметься в виду углеродный остаток (коксуемость) по Конрадсону (*CCR*). Чем выше углеродный остаток, тем больше выход кокса. Так как в большинстве случаев целью замедленного коксования является максимальное производство жидких продуктов и минимальное производство кокса [7], то чем выше углеродный остаток, тем труднее достигается эта цель.

Хотя углеродный остаток сырья ранее редко выходил за пределы 10–20 %масс., при современной ориентированности на переработку всё более тяжелого сырья становятся обычными величины *CCR*, превышающие 20, а то и 30 %масс.

**Сера.** Сера — нежелательная примесь в сырье, склонная концентрироваться в коксе и тяжелых жидких продуктах. Вследствие переработки менее желательных тяжелых высокосернистых нефтей в последние годы наблюдается тенденция к увеличению содержания серы в сырье для замедленного коксования. Соответственно, выше уровень серы в коксе и тяжелых жидких продуктах.

**Металлы.** Нежелательными примесями являются и такие металлы, как никель и ванадий, содержание которых в тяжелом сырье весьма высоко. Металлы сырья склонны практически полностью переходить в кокс [13]. В некоторых случаях тяжелое сырьё содержит свыше 1000 г/т металлов.

**Истинная температура начала кипения.** Истинная температура НК типичных вакуумных остатков считается равной 538 °С, но в зависимости от конкретной нефти может быть ниже или выше. Для атмосферных остатков типичной считается истинная температура отделения, равная 343 °С. Температура НК определяет содержание углеродного остатка (*CCR*), серы и металлов в сырье и поэтому влияет на выход и качество продуктов.

## Производство игольчатого кокса

Игольчатый кокс применяется в сталелитейной промышленности для изготовления высококачественных графитовых электродов. Это обусловлено его высокой электропроводностью, механической прочностью при высоких температурах, малым коэффициентом теплового расширения и низким содержанием серы и металлов.

Как правило, вакуумные и атмосферные остатки непригодны для производства игольчатого кокса. Необходимо тяжелое высокоароматичное сырьё с низким содержанием серы и металлов. В табл. 12.2.3 приведен исчерпывающий список видов сырья, способного участвовать в производстве игольчатого кокса. Пригодность конкретного сырья для производства игольчатого кокса зависит от его свойств.

В табл. 12.2.4 приведено содержание ароматических углеводородов, серы и углеродного остатка в трех видах сырья, считающихся пригодными для получения игольчатого кокса. Как можно видеть из таблицы, в целом содержание ароматики превышает 60 %об., содержание серы — менее 1 %масс., а *CCR* — менее 10 %масс.

## Гидрооблагораживание остаточного сырья

Для решения проблем качества и выхода продуктов, сопутствующих переработке очень тяжелого сырья низкого качества, всё шире применяется его гидрооблагораживание перед подачей на УЗК [7]. Этот процесс сокращает содержание серы, металлов и углерод-

Таблица 12.2.3. Виды сырья, пригодные для производства игольчатого кокса

Остатки термических процессов
Остатки термического крекинга гудрона
Декантированные газойли (декантойл) — тяжелая часть газойля <i>FCC</i> после отстоя катализаторной пыли
Термически крекированный декантойл
Пиролизные смолы
Тяжелая пиролизная смола
Термически крекированная пиролизная смола
Экстракты масел
Термически крекированные газойли коксования
Синергетические смеси:
декантойл — пиролизная смола
декантойл — пиролизная смола — вакуумный остаток
Декантойл — термический остаток
Декантойл — термический остаток — вакуумный остаток:
термически крекированный вакуумный газойль — газойль коксования
термический остаток — пиролизная смола
пиролизная смола — гидроочищенный газойль <i>FCC</i>

Таблица 12.2.4. Свойства сырья для производства игольчатого кокса

Сырьё	Декантойл	Термический остаток № 1	Термический остаток № 2
Содержание ароматики, %об.	61,7	89,8	66,1
Содержание серы, %масс.	0,48	0,07	0,56
Коксуюемость по Конрадсону, %масс.	5,7	9,4	8,6

Источник: D. H. Stormont, *Oil Gas J.*, 67, 75 (Mar. 17, 1968).

ного остатка в сырье. В результате снижается выход, повышается качество кокса и возрастает выход жидких продуктов высокой чистоты.

Схемы на рис. 12.2.11–12.2.13 иллюстрируют влияние гидрообработки типичного остаточного сырья на выход продуктов УЗК [7]. На рисунках представлен выход продуктов коксования для трех различных схем переработки атмосферных остатков кувейтской нефти. На первой схеме (см. рис. 12.2.11) атмосферные остатки направляются в колонну вакуумной разгонки, а полученные вакуумные остатки подаются на УЗК. Вторая схема (см. рис. 12.2.12) показывает, как атмосферные остатки направляются на установку гидрооблагораживания. Затем очищенные остатки выше 650 °F (343 °C) подаются на УЗК. Схема на рис. 12.2.13 аналогична предыдущей за тем исключением, что подготовленные атмосферные остатки направляются в колонну вакуумной разгонки. Затем полученные вакуумные остатки подаются на УЗК.

В итоговой табл. 12.2.5 приводится сравнение структур выхода для всех трех случаев. Легко видеть, что гидрооблагораживание сырья повышает выход желательных жидких продуктов.

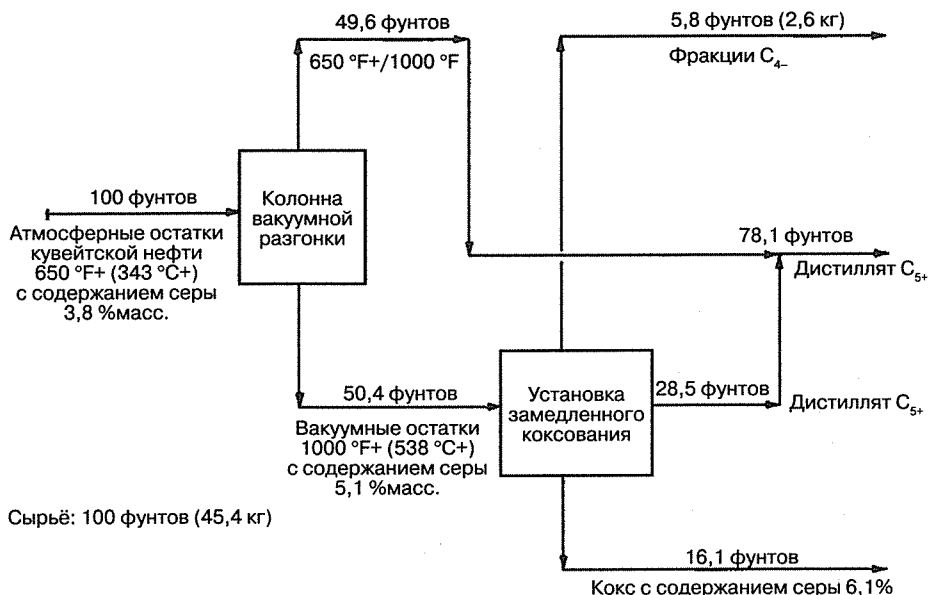


Рис. 12.2.11. Схема А: вакуумная дистилляция с последующим замедленным коксованием

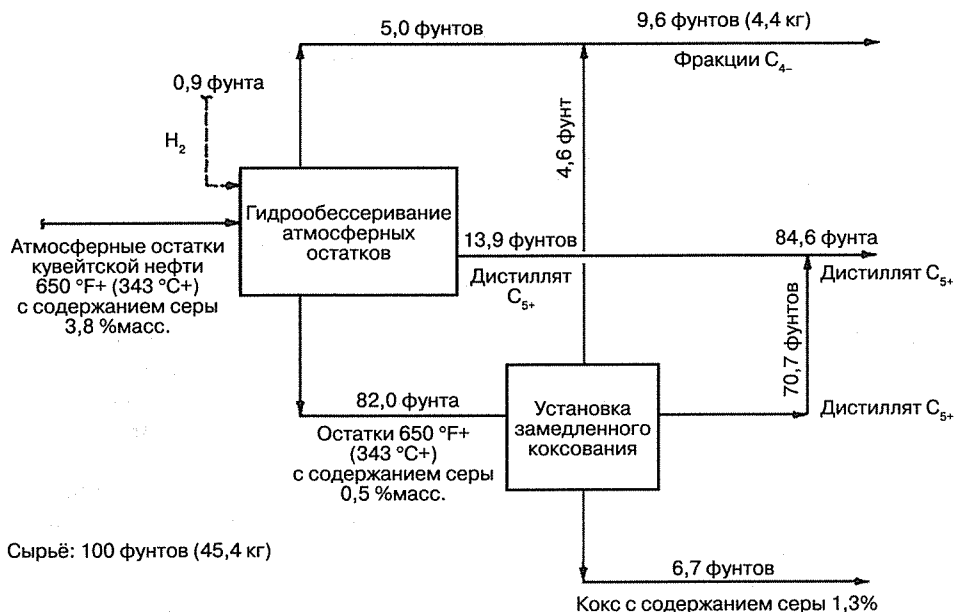


Рис. 12.2.12. Схема Б: гидрообессеривание атмосферных остатков с последующим замедленным коксованием

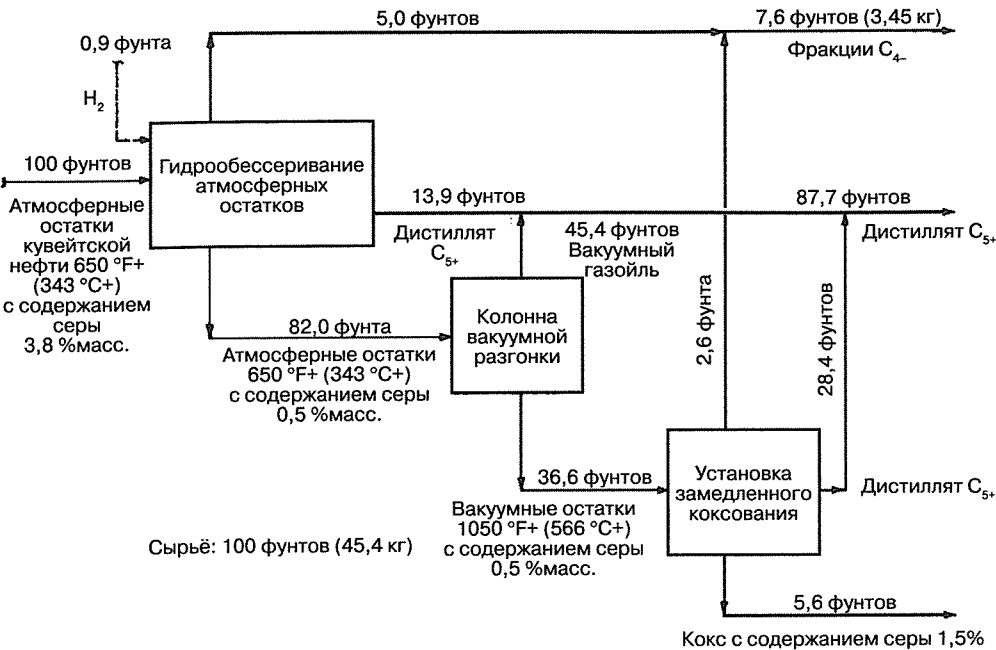


Рис. 12.2.13. Схема В: гидродесульфуризация атмосферных остатков, вакуумная дистилляция и замедленное коксование

Таблица 12.2.5. Сравнительные структуры выхода продуктов замедленного коксования при гидрообессеривании остаточного сырья

Свойства сырья			
Происхождение сырой нефти	Кувейтская		
Истинная граница отделения (НК), °C	> 343		
Плотность, °API	16,6		
Коксуемость по Конрадсону, %масс.	9,0		
Содержание серы, %масс.	3,8		
Выход, %масс.	Вакуумная перегонка + + замедленное коксование	Гидрообессеривание + + замедленное коксование	Гидрообессеривание + + вакуумная перегонка + + замедленное коксование
Фракции C <sub>4-</sub>	5,8	9,6	7,6
Дистиллят C <sub>5+</sub>	78,1	84,6	87,7
Кокс	16,1	6,7	5,6
Всего	100,0	100,9	100,9

## ВЫХОД И СВОЙСТВА ПРОДУКТОВ

В этом разделе описываются реакции и типы продуктов, обычно производимых установками замедленного коксования, и даются цифры типичного выхода этих продуктов. Также приводятся сведения о чистоте продуктов и их типичных свойствах.

### Реакции

Замедленное коксование — эндотермический процесс, протекающий в коксовой камере; теплота для завершения реакции сообщается сырью в печи. Точный механизм замедленного коксования настолько сложен, что установить все происходящие химические реакции не представляется возможным, однако можно утверждать, что имеют место три выраженных этапа:

- 1) частичное испарение и неглубокий крекинг сырья при прохождении его через печь;
- 2) крекинг паров при прохождении их через камеру;
- 3) последовательный крекинг и полимеризация тяжелой жидкости в камере до превращения ее в пары и кокс.

### Продукты

Процесс замедленного коксования дает продукты четырех видов — газ, бензиновые фракции, газойль и кокс. Ниже кратко рассматривается каждый из них.

**Газ.** Газ подается на установку улавливания легких фракций, где производятся СНГ и нефтезаводской топливный газ. После обработки в целях удаления  $\text{H}_2\text{S}$  и меркаптанов СНГ обычно разделяют на фракции  $\text{C}_3$  и  $\text{C}_4$ . СНГ коксования может использоваться и как сырьё для установок алкилирования или полимеризации. В этих целях СНГ коксования часто смешивают с СНГ каталитического крекинга.

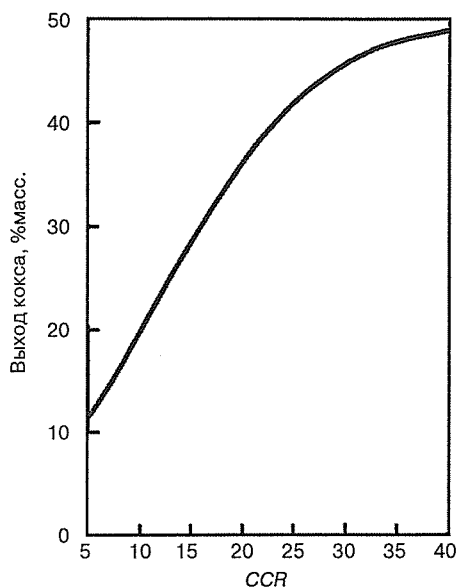
**Бензиновые фракции.** Легкую бензиновую фракцию после стабилизации на установке улавливания легких фракций часто демеркаптанизируют и используют как компонент бензина. Тяжелую фракцию можно подвергнуть гидроочистке и использовать как сырьё каталитического риформинга или непосредственно как компонент смешения бензина.

**Газойль.** Легкий газойль можно подвергнуть гидроочистке для стабилизации цвета и использовать как компонент смешения котельного топлива № 2. Тяжелый газойль либо весь суммарный газойль часто используют как сырьё для FCC или гидрокрекинга. Такое его использование может дать НПЗ значительный прирост объема производства бензина, а также авиационного или дизельного топлив.

**Кокс.** В зависимости от сырья и рабочих условий процесса, может производиться кокс различных типов. Этот вопрос подробнее рассматривается в разделах «Сырьё» и «Применение нефтяного кокса».

### Прогнозирование выхода продуктов

Так как зависимости, используемые для прогнозирования выхода продуктов коксования, как правило, являются собственностью разработавших их компаний, сведений о методах расчета выхода продуктов коксования опубликовано сравнительно мало. Нельсон [10], а также Гэри с Хэндверком [5] приводят некоторые простые зависимости, которые дают весьма приближенную оценку выхода продуктов коксования. Для более точного прогнозирования выхода необходимо прибегнуть к более сложным зависимостям, разработанным на основе неопубликованных данных исследований на опытных установках и/или данных промышленной эксплуатации.



**Рис. 12.2.14.** Приблизительная оценка выхода кокса из прямогонных остатков (публикуется с разрешения *Pennwell Publishing Company*)

**Прогнозирование выхода кокса.** Для предсказания выхода кокса наиболее важен показатель коксующести сырья по Конрадсону —  $CCR$  (в %масс.). На рис. 12.2.14 показана разработанная Нельсоном [10] простейшая зависимость, которую можно использовать для грубой оценки выхода кокса на основании этого показателя.

Еще более простая зависимость для приближенной оценки выхода кокса (в %масс.) — предложенная Гэри и Хэндверком [5] формула

$$\text{Выход кокса} = 1,6 \times CCR. \quad (12.2.1)$$

Кривая на рис. 12.2.14 и формула (12.2.1) пригодны для предварительной оценки выхода кокса с погрешностью  $\pm 25\%$ . Более точный прогноз можно сделать лишь с использованием сложных защищенных патентами зависимостей, учитывающих не только коксующесть по Конрадсону, но и дополнительные параметры, некоторые из которых описаны в разделе «Рабочие параметры».

**Прогнозирование выхода газа и жидких продуктов.** Для предсказания выхода газа, и жидких продуктов, как и кокса, наиболее важен показатель  $CCR$ . Гэри и Хэндверк [5] дают следующие формулы, которые можно использовать для приблизительной оценки выхода газа и жидких продуктов (в %масс.) в зависимости от  $CCR$ :

$$\text{Выход газа} = 7,8 + 0,144 \times CCR; \quad (12.2.2)$$

$$\text{Выход бензиновой фракции} = 11,29 + 0,343 \times CCR; \quad (12.2.3)$$

$$\text{Выход газойля} = 100 - \text{Выход кокса} - \text{Выход газа} - \text{Выход бензиновой фракции}. \quad (12.2.4)$$

Для более точного прогноза следует применять сложные патентованные зависимости, учитывающие множество дополнительных параметров.

### Распределение примесей в продуктах

Сера и металлы относятся к примесям, содержание которых в продуктах замедленного коксования вызывает наибольшее беспокойство. Как правило, массовое содержание серы в коксе несколько больше, чем в сырье. Отношение этих величин колеблется в пределах от 1:1 (или несколько меньше) до 2:1. Массовое содержание серы в других продуктах существенно зависит от сырья, и хотя по этому вопросу имеются некоторые сведения [12], трудно сделать какие-либо обобщения о том, как она будет распределена. Что касается металлов, основная их масса, присутствующая в сырье, переходит, как правило, в кокс, и лишь небольшая часть остается в ТГ [13].

### Типичный выход и свойства продуктов

В табл. 12.2.6 представлены оценки выхода продуктов замедленного коксования различных видов вакуумных остатков, перечисленных в табл. 12.2.2. Сырьё подобрано так, чтобы проиллюстрировать типичные величины выхода в широком интервале свойств сырья — от плотности 4,0 ° по шкале *API* и коксуемости 22,0 %масс. до плотности 12,8 ° по *API* и коксуемости 5,2 %масс. Содержание металлов (Ni + V) в сырье колеблется от 44 до 910 г/т. Все величины выхода даны для одних и тех же постоянных значений рабочего давления и коэффициента рециркуляции. Величины выхода, представленные в табл. 12.2.6, рассчитаны по обобщенным зависимостям, разработанным *Foster Wheeler* на основе данных исследований на опытных установках и данных промышленной эксплуатации.

Цифры, представленные в табл. 12.2.6, показывают, что выход сухого газа колеблется от 6,2 до 10,5 %масс., бензиновой фракции — от 17,4 до 21,4 %масс., газойля — от 33,0 до 65,3 %масс. и кокса — от 10,0 до 35,1 %масс. Эти полученные путем расчета значения представляют не какие-то абсолютные максимумы или минимумы, а типичные интервалы, в которых могут лежать величины выхода.

**Таблица 12.2.6.** Типичный выход и свойства продуктов коксования различных остатков при постоянных значениях рабочего давления и коэффициента рециркуляции

Продукты	Происхождение нефти			
	Африка	Юго-Восточная Азия	Мексика	Ближний Восток
Сухой газ и C <sub>4</sub> , %масс.	6,2	7,4	10,5	9,2
Бензиновая фракция C <sub>5</sub> —193 °С, %масс.	18,5	20,4	21,4	17,4
плотность, °API	56,1	62,3	54,9	58,3
содержание серы, %масс.	0,1	0,2	0,9	0,5
Газойль 193 °С+, %масс.	65,3	54,5	33,0	48,5
плотность, °API	22,4	34,9	20,5	25,3
содержание серы, %масс.	0,59	0,42	4,26	2,28
Кокс, %масс.	10,0	17,7	35,1	24,9
содержание серы, %масс.	1,1	0,8	6,4	5,1
содержание Ni + V, г/т	500	249	2592	361

Все значения выхода и свойств (см. табл. 12.2.6) представляют случай коксования вакуумных остатков, дающих рядовой кокс. Выход и свойства продуктов коксования



специального сырья, дающего игольчатый кокс, представлены в табл. 12.2.7. Высокие значения выхода кокса в этой таблице согласуются с принципом выбора благоприятствующих производству игольчатого кокса рабочих условий переработки специального сырья.

Таблица 12.2.7. Выход и свойства продуктов производства игольчатого кокса

	Остатки легкого крекинга	Декантированный газойль (декантойл)
Сырьё:		
плотность, °API	2,4	−0,66
содержание серы, %масс.	1,0	0,45
Продукты:		
сухой газ + C <sub>4</sub> , %масс.	14,4	9,8
C <sub>5</sub> –193°C, %масс.	16,7	8,4
плотность, °API	54,9	59,8
содержание серы, %масс.	0,04	0,01
193 °C+, %масс.	15,7	41,6
плотность, °API	23,3	16,9
содержание серы, %масс.	0,7	0,34
кокс, %масс.	53,2	40,2
содержание серы, %масс.	1,0	0,60

## РАБОЧИЕ ПАРАМЕТРЫ

На качество и выход продуктов замедленного коксования влияют три основных рабочих параметра. К ним относятся температура, давление и коэффициент рециркуляции. Каждый из них рассматривается ниже; типичные интервалы значений параметров приведены в табл. 12.2.8.

Таблица 12.2.8. Рабочие параметры: типичные интервалы значений

Показатель	Значение
Температура на выходе печи, °C	468–524
Давление вверху камеры коксования, фунт/дюйм <sup>2</sup> (кг/см <sup>2</sup> )	15–150 (1–10,5)
Коэффициент рециркуляции (отношение объемных скоростей рециркулята и сырья)	0,05–2

## Температура

От температуры зависит содержание летучих веществ в коксе. В настоящее время обычно производят кокс с содержанием летучих от 6,0 до 8,0%. В результате получается более твердый кокс, лучше подходящий для производства алюминия при благоприятных структуре и содержании примесей. При постоянных давлении и коэффициенте рециркуляции выход кокса с увеличением температуры в камере коксования снижается. Так как суммарный тепловой эффект коксования отрицательный, для завершения процесса необходима теплота, которую обеспечивает печь. Если температура слишком низка, ре-

акция протекает недостаточно глубоко и происходит образование битума или мягкого кокса (полукокса). Если же она чрезмерно высока, то образуется очень твердый и трудно удаляемый из камеры кокс. Высокие температуры также усиливают коксообразование в трубах змеевиков печи и соединительных трубопроводах. Таким образом, температуру на выходе печи и соответствующую температуру паров в камере коксования необходимо поддерживать в узких пределах. Хотя и желательно повысить температуру в камере коксования, чтобы компенсировать потерю выхода жидких продуктов вследствие переработки более тяжелого сырья, реальный запас температуры для этого часто бывает недостаточно велик.

### Давление

При постоянных температуре и коэффициенте рециркуляции увеличение давления приводит к удержанию в коксовой камере большего количества тяжелых углеводородов. В результате увеличиваются выход кокса и незначительно — выход газа, а выход пентана и более тяжелых жидких продуктов снижается. Конструкции установок замедленного коксования, предназначенных для максимального производства жидких продуктов, рассчитывают на предельно низкие рабочие давления. К этому ведет внимательное изучение условий, влияющих на рентабельность нефтеперерабатывающего предприятия. Тот факт, что переработка тяжелого сырья дает кокс топливного качества, цена на который составляет от 15 до 30% от цены на кокс анодного качества, подталкивает экономику производства в направлении абсолютной минимизации выхода кокса, несмотря на увеличение затрат на переработку паров. В результате современные установки коксования проектируют на расчетное рабочее давление до 15 фунт/дюйм<sup>2</sup>. В табл. 12.2.9 [7] сравниваются выход и свойства продуктов замедленного коксования при давлении в камере 15 фунт/дюйм<sup>2</sup> и более привычном давлении 35 фунт/дюйм<sup>2</sup> при одних и тех же температуре и кратности рециркуляции.

Тенденция к снижению рабочего давления не распространяется на производство игольчатого кокса. Для него могут требоваться давления до 150 фунт/дюйм [2, 15].

### Коэффициент рециркуляции

Коэффициент рециркуляции влияет на структуру выхода продуктов так же, как и давление: при его увеличении возрастает выход кокса и газа, а выход пентана и более тяжелых жидкостей снижается. Коэффициент рециркуляции изменяют главным образом с целью регулирования конечной точки отделения газойля коксования. На этот показатель действуют те же экономические факторы, которые вынуждают снижать рабочее давление процесса коксования. Сообщалось об установках, работающих при коэффициенте рециркуляции до 0,03. Как правило, коэффициент рециркуляции снижают настолько, насколько это позволяют сделать целевое качество продуктов и технологические требования.

### Другие параметры

Хотя в данном разделе рассматривались исключительно рабочие (или технологические) параметры, процесс замедленного коксования можно рассматривать как зависящий от трех классов взаимосвязанных параметров [16]. Это параметры сырья, а также технологические и технические параметры. На рис. 12.2.15 дано графическое представление каждого из этих параметров.

Таблица 12.2.9. Влияние давления на выход и свойства продуктов замедленного коксования

Сырьё		
Происхождение нефти	Норт-Слоуп, Аляска	
Температура НК, °C	> 566	
Плотность, °API	7,4	
CCR, %масс.	18,1	
Содержание серы, %масс.	2,02	
Расчетный выход при постоянном коэффициенте рециркуляции		
Продукты	Давление в камере коксования	
	15 фунт/дюйм <sup>2</sup>	35 фунт/дюйм <sup>2</sup>
Сухой газ + C <sub>4</sub> , %масс.	9,1	9,9
Бензиновая фракция C <sub>5</sub> —380 °F (193 °C), %масс.	12,5	15,0
плотность, °API	60,4	57,1
содержание серы, %масс.	0,5	0,5
Газойль 380 °F+ (193 °C+), %масс.	51,2	44,9
плотность, °API	23,8	26,0
содержание серы, %масс.	1,36	1,22
Кокс, %масс.	27,2	30,2
содержание серы, %масс.	2,6	2,6

Источник: R. DeBiase and J. D. Elliott, "Recent Trends in Delayed Coking," NPRA Annual Meeting, San Antonio, March 1982.

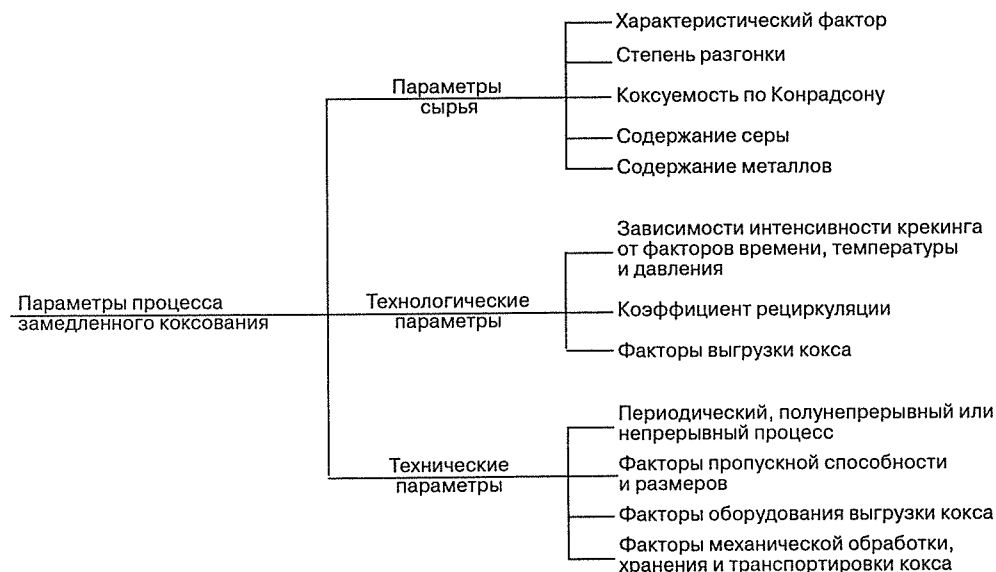


Рис. 12.2.15. Взаимосвязанные параметры замедленного коксования (публикуется с разрешения McGraw-Hill Book Company)

## КОКСОВЫЕ ПЕЧИ

Для успешности процесса замедленного коксования и обеспечения целевой длительности цикла эксплуатации установки критически важно правильно спроектировать печь. Ниже рассматриваются основные проектные параметры, влияющие на работу печи.

### Конструкция печи

На рис. 12.2.16 показана схема типичной печи замедленного коксования. Конструкция печей в последние годы подверглась изменениям в связи с тем, что для переработки более тяжелого сырья с высокой коксумостью требуется более продолжительный цикл эксплуатации. Наблюдается тенденция к увеличению скорости движения сырья в трубах

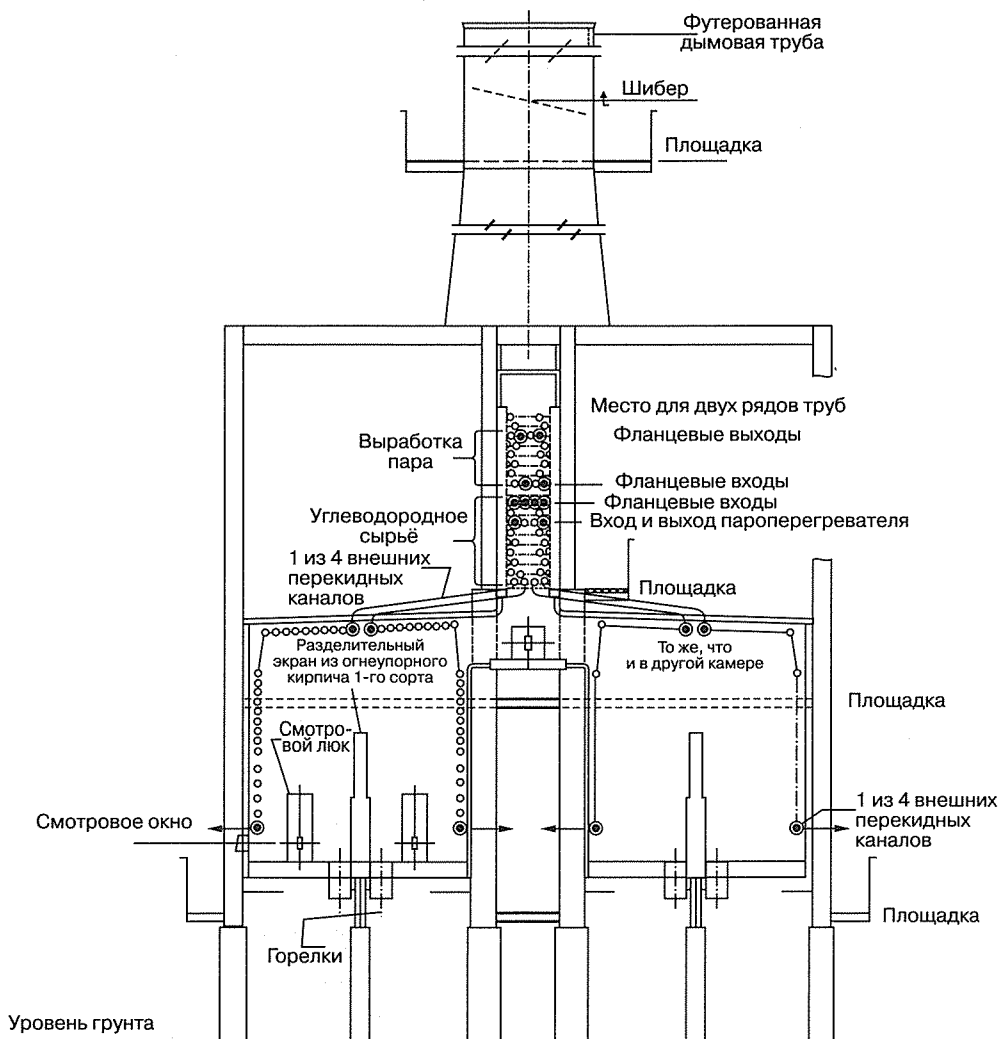


Рис. 12.2.16. Типичная печь замедленного коксования: вид с торца в разрезе

до величин порядка 6 фут/с (1,83 м/с) и многократной инжекции пара в змеевики для обеспечения требуемой скорости движения и продолжительности пребывания сырья в трубах.

Последние конструкции коксовых печей отличаются, как правило, более просторными радиационными камерами. Кроме того, для них существует общая тенденция снижения допустимой средней величины теплового излучения до значений порядка 9000 БТЕ/(ч·фут<sup>2</sup>), чтобы обеспечить более длительный цикл эксплуатации, резерв увеличения пропускной способности и большой запас прочности конструкции. Для сравнения, обычная допустимая средняя величина теплового излучения составляет от 10 000 до 12 000 БТЕ/(ч·фут<sup>2</sup>).

Во время работы установки коксования на внутренней поверхности труб змеевиков печи постепенно нарастает кокс. Из-за этого возрастают перепад давлений и температура металла труб. Когда один из этих параметров превышает допустимое значение, трубы печи необходимо очистить от кокса. Отрезок времени от начала эксплуатации печи до ее остановки называется *циклом эксплуатации*.

На длительность цикла эксплуатации печи влияют качество сырья, рабочие условия и систематичность обслуживания, а также частота возникновения нештатных ситуаций и способы их устранения. Ожидаемая длительность цикла эксплуатации печей составляет от 9 до 12 мес.; имеются сообщения о циклах эксплуатации длительностью до 18 мес.

Для продления цикла эксплуатации многопроходных печей выше этих значений часто применяют оперативную очистку труб методом термического разрушения. Этот метод не требует остановки печи с сопутствующей потерей продукции. Змеевики печи очищаются поочередно; остальные змеевики продолжают работать. Подачу сырья в очищаемый змеевик перекрывают и сразу же подают в него очищающую среду — пар или конденсат. Скорость подачи и температура очищающей среды циклически изменяют, вследствие чего кокс испытывает термические напряжения, откалывается от стенок труб и вытесняется в коксовые камеры. Поток сырья в остальные змеевики иногда увеличивают, чтобы компенсировать потерю пропускной способности.

На рис. 12.2.17, иллюстрирующем эффективность оперативной очистки термическим разрушением, показан график зависимости температуры металла труб от времени для каждого из змеевиков четырехпоточной печи. На графике есть целевые значения между 1140 и 1180 °F (615 и 638 °C), при достижении которых применяется процедура оперативной очистки термическим разрушением. График иллюстрирует влияние очистки на наружную температуру труб во временном интервале от конца апреля до начала августа. Из рисунка видно, что без очистки термическим разрушением длительность цикла составила бы всего лишь 3 мес. Некоторые предприятия сообщают, что эффективность очистки после каждого цикла падает, так что в конечном счете приходится останавливать печь и очищать ее другими методами; по сообщениям других предприятий, эффективность очистки постоянна и с помощью метода очистки термическим разрушением печь можно эксплуатировать без остановок. Во всяком случае, были сообщения о длительности цикла, превышающей два года.

Альтернативой оперативной очистке термическим разрушением является остановка печи и очистка ее паровоздушным методом или механическими скребками. При паровоздушной очистке воздействием пара и воздуха частично разрушают кокс в трубах, а затем выжигают оставшийся кокс. При механической очистке в трубы вставляют полужесткую пробку с выступами и продавливают ее водой. Выступы соскребают кокс с внутренней поверхности труб.

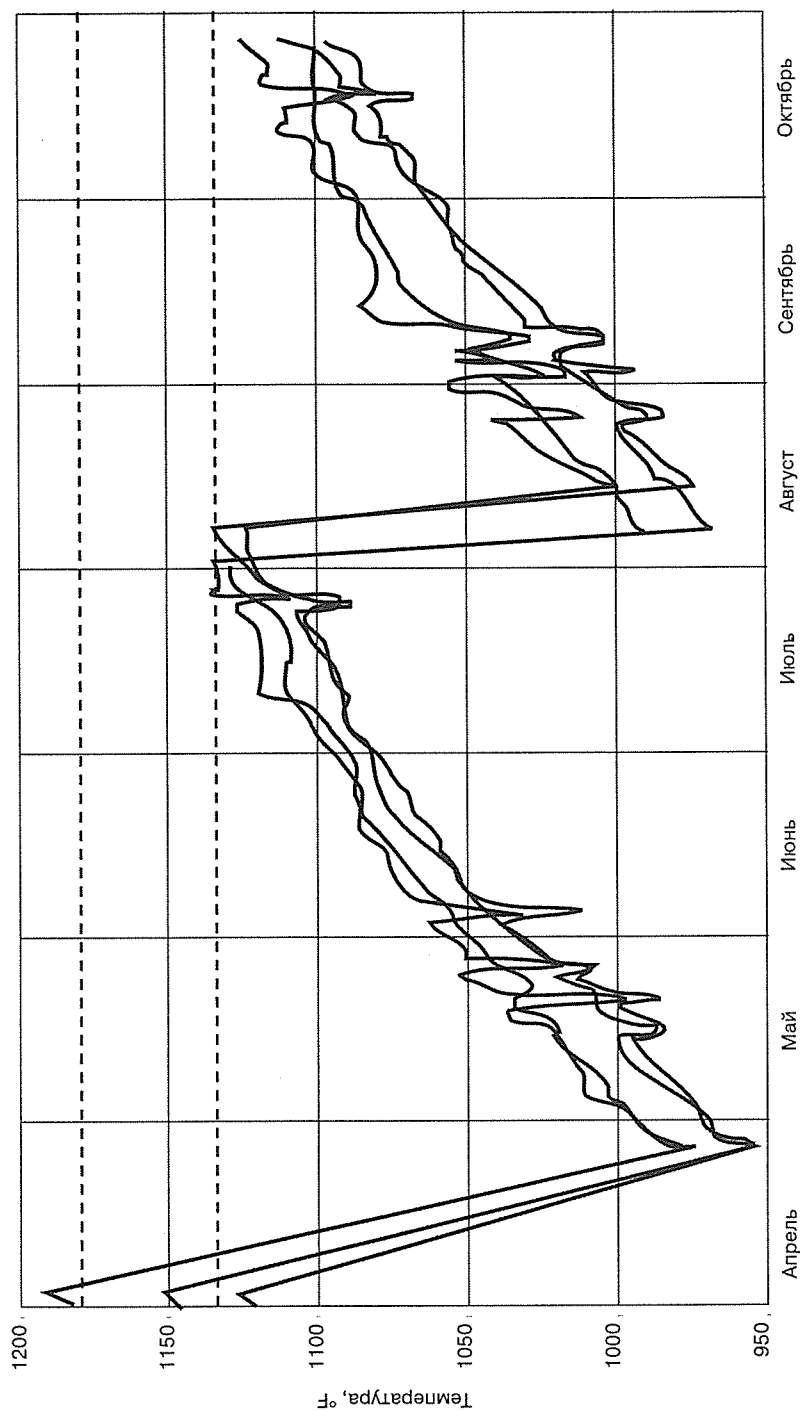


Рис. 12.2.17. Эффективность оперативной очистки четырехтепловодной проходной печи термическим разрушением, определяемая наружной температурой труб

Меры по энергосбережению в печах современных конструкций рассматриваются в разделе «Типичный расход энергоносителей».

## ГИДРАВЛИЧЕСКАЯ ВЫГРУЗКА КОКСА

### Устройство открытия люков камер

Коксовые камеры имеют в нижней части широкое, диаметром около 6 футов (1,83 м), проходное отверстие с фланцем для облегчения операции выгрузки кокса. Большую часть времени отверстие закрыто металлической крышкой с горловиной, именуемой *люком*. Для выгрузки кокса люк снимают и к фланцу присоединяют желоб. Желоб направляет выгружаемый кокс в сторону участка механической обработки и обезвоживания. Люк снимают после охлаждения кокса и слива воды из камеры коксования.

Снятый люк обычно укладывали на тележку. Недавно эту операцию стали облегчать, разрабатывая автоматизированные системы снятия люков. Одна из таких систем была разработана *Foster Wheeler*. Устройство снятия нижнего люка конструкции *Foster Wheeler* предназначено для дистанционно управляемого снятия и опускания нижнего люка и желоба коксовых камер с помощью гидравлических механизмов. Оно радикально улучшило безопасность и удобство операции снятия люков, позволив удалить операторов на безопасное расстояние от коксовой камеры при отделении от нее люка и подъеме желоба в рабочее положение.

В отличие от других устройств, система *Foster Wheeler* не только отделяет люк от камеры, но и отводит его в сторону, с приподниманием желоба к камере при подготовке его к работе. После завершения выгрузки кокса в ходе подготовки камеры к следующему циклу осуществляют дистанционное опускание желоба и подъем люка к месту установки.

В системе снятия люков *Foster Wheeler* тележка отсутствует. Вместо нее используется опорно-направляющий механизм, позволяющий отводить и подводить люк к горловине камеры. Это усовершенствование, устраняющее проблемы, связанные с поломкой тележки, снижает нагрузку на пол и повышает безопасность работы.

Устройство удерживает люк на месте во время снятия болтов крепления. Устройство и его гидроцилиндры рассчитаны на удержание всей массы кокса и воды в камере.

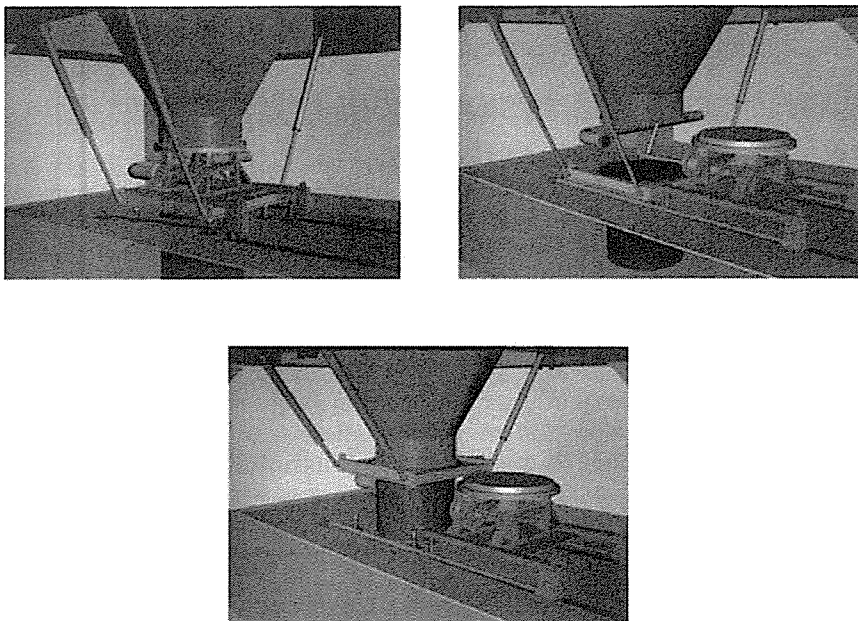
В этой системе вертикальные гидроцилиндры крепятся к бетонной несущей конструкции. Нагрузка, приложенная к гидроцилиндрам, передается непосредственно несущей конструкции.

На рис. 12.2.18 представлено изображение системы снятия люка, построенное в программе проектирования (*CAD*). Показаны три вида. На виде сверху слева устройство находится в положении коксования, позволяющем присоединять и отсоединять фланец и впускной трубопровод. На верхнем правом виде люк и трубопровод отсоединены и люк отведен в сторону. Внизу устройство показано в положении выгрузки кокса. Выдвижной желоб приподнимается и присоединяется к фланцу горловины камеры.

### Описание системы выгрузки кокса

В первых УЗК применялись канатные устройства выгрузки кокса из коксовых камер. Позже был разработан более усовершенствованный способ гидромеханического удаления кокса. Гидравлическая выгрузка кокса была внедрена в конце 1930-х гг. и применяется до настоящего времени.

Современный гидравлический способ, использующий высоконапорные водяные струи под давлением от 2000 до 4000 фунт/дюйм<sup>2</sup> (от 140 до 280 кг/см<sup>2</sup>), является обще-



**Рис. 12.2.18.** Автоматизированная система снятия люков коксовых камер конструкции *Foster Wheeler*

принятым методом выгрузки кокса из коксовых камер. Он пришел на смену старым методам, таким как разрушение коксовой массы вытягиванием предварительно уложенного в спиральной форме каната или механическим бурением. Старые системы были неприменимы в камерах больших размеров, а обслуживание их оборудования обходилось дорого.

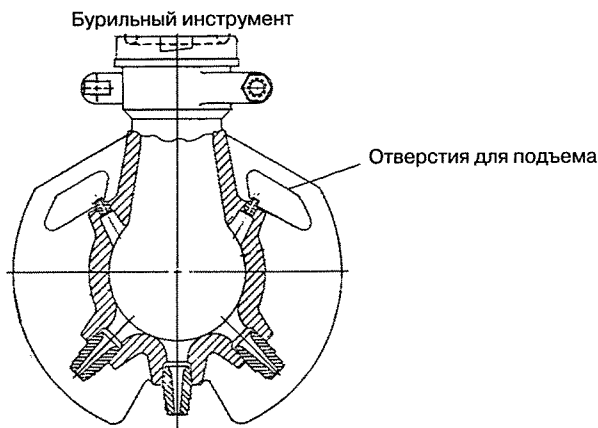
При гидравлической выгрузке кокс разрушают струями воды. При выгрузке задействуют как бурильный, так и режущий инструменты; каждый из них создает высоконапорные струи воды, исходящие из нескольких сопел. Удаление кокса происходит следующим образом:

- 1) с помощью бурильного инструмента (рис. 12.2.19), сопла которого направлены вертикально вверх, сверху вниз пробуривается направляющая скважина диаметром от 2 до 3 футов (0,3—0,9 м);
- 2) по окончании бурения направляющей скважины режущим инструментом с горизонтально направленными соплами гидравлически разрушают кокс, отделяя его от стенок камеры. Эскиз типичного режущего инструмента показан на рис. 12.2.20.

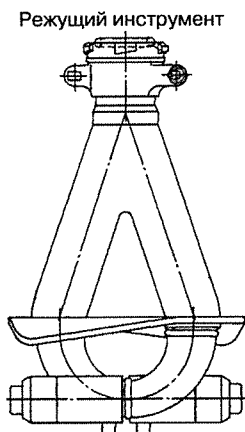
Бурение и резка кокса водяными струями осуществляются вращением соответствующего инструмента и подачей его в камеру. Инструменты закрепляются на пустотелой бурильной штанге, которая вращается и подводит к инструменту воду под высоким давлением. Штангу вращает пневматический мотор, соединенный с вертлюгом, на котором первая подвешена. К вертлюгу присоединена также линия подачи воды в штангу.

Вода в режущую компоновку подается насосом через трубопроводный коллектор и гибкий шланг, присоединенный к вертлюгу.





**Рис. 12.2.19.** Бурильный инструмент гидравлической выгрузки кокса (публикуется с разрешения *Worthington Division, McGraw Edison Co.*)



**Рис. 12.2.20.** Режущий инструмент гидравлической выгрузки кокса (публикуется с разрешения *Worthington Division, McGraw Edison Co.*)

Бурильная штанга с вертлюгом подается в камеру и поднимается пневматической лебедкой посредством канатной оснастки и полиспаста. Вертлюг соединен с ползуном, перемещающимся по двум вертикальным направляющим. Вся конструкция подвешена на буровой вышке. Основные узлы системы гидравлической выгрузки показаны на рис. 12.2.21.

### Последовательность действий

Последовательность операций при выгрузке кокса из камеры показана на рис. 12.2.22. Она сводится к следующим этапам:

- 1) бурению направляющей скважины в коксовой массе высоконапорными струями воды;

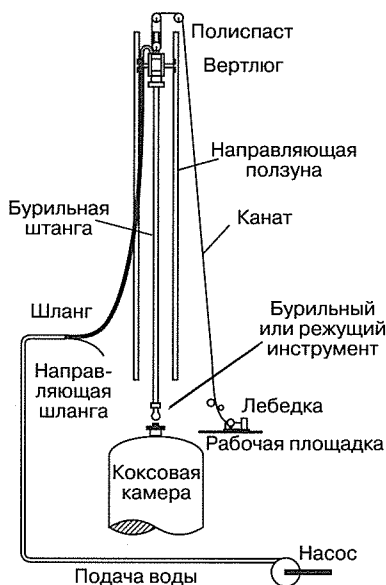


Рис. 12.2.21. Система гидравлической выгрузки кокса

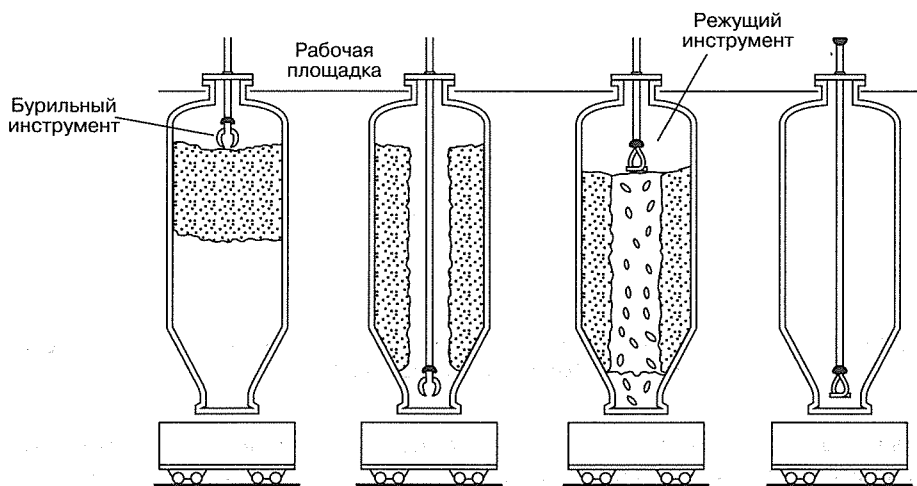


Рис. 12.2.22. Схема гидравлической выгрузки кокса

- 2) замене бурильного инструмента режущим и расширению направляющей скважины;
- 3) выгрузке кокса через коническую нижнюю часть камеры;
- 4) последовательному вырезанию кокса из камеры (начиная сверху).

На этапах 1 и 2 следует принять меры к тому, чтобы максимально уменьшить образование нежелательных мелких частиц кокса.

## СИСТЕМЫ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ И ОБЕЗВОЖИВАНИЯ КОКСА

В процессе коксования из коксовых камер выгружаются большие объемы кокса и воды. Наиболее распространенными системами обезвоживания и механической обработки кокса являются системы с прямой выгрузкой кокса в вагонетки, с выгрузкой на площадку, в амбар и в бункеры обезвоживания [7]. Ниже рассматривается каждая из этих систем.

### Прямая выгрузка в вагонетки

Применимость способа выгрузки в вагонетки обычно ограничена двухкамерными установками. Кокс и вода сбрасываются непосредственно в вагонетку, расположенную под коксовой камерой. Вода, содержащая мелкие частицы кокса, стекает из вагонетки в водосборный колодец. Окончательное удаление мелких частиц кокса из воды перед ее повторным использованием обычно осуществляется в фильтре-отстойнике. Хотя капиталовложения в систему с прямой выгрузкой в вагонетки меньше, работа установки коксования ставится в зависимость от наличия и перемещения вагонеток, что является недостатком. На рис. 12.2.23 [7] представлена схема типичной системы сбора воды охлаждения и резки кокса при прямой выгрузке последнего в вагонетки.

### Выгрузка на площадку

Применимость способа выгрузки на площадку обычно ограничена установками с двумя или четырьмя камерами коксования. Кокс и вода через желоб выгружаются на просторную бетонированную площадку, сооруженную рядом с коксовыми камерами. В традиционной схеме вода и коксовая мелочь проходят после выгрузки через отверстия, расположенные на краю площадки. Отверстия набиваются фильтрами из сортированного кокса. До выхода воды в лабиринтный отстойник большая часть коксовой мелочи улавливается из нее и остается на площадке. Остальная часть мелких частиц оседает в лабиринтном отстойнике; отстоявшаяся вода откачивается в накопительную емкость для повторного использования. Кокс отгружается с площадки фронтальным погрузчиком.

Недостатками метода выгрузки на площадку, хотя он и не налагает никаких ограничений на скорость выгрузки кокса из камер, являются большая площадь, необходимая для стока воды, и сравнительно малый резерв времени хранения кокса на площадке. Кроме того, работа фронтального погрузчика увеличивает объем коксовой мелочи.

*Foster Wheeler* недавно разработала потенциально патентоспособное новшество, включающее необходимость набивки коксом впускных отверстий лабиринтного отстойника. Коксовая мелочь, выносимая с площадки водой резки кокса, улавливается в водосборном колодце. Вода вытекает из колодца в лабиринтный отстойник через специальные заполненные коксом съемные ловушки. Предусмотрены линии подачи воды для обратной промывки ловушек и перемешивания коксовой мелочи в колодце. Взвешенная коксовая мелочь откачивается со дна колодца шламовым насосом и выгружается в частично заполненную вагонетку или на коксовую массу на площадке. Общая схема системы с выгрузкой кокса на площадку показана на рис. 12.2.24 [17].

### Выгрузка в амбар

Система с выгрузкой в амбар имеет сходства с системами выгрузки в вагонетки и на площадку. В амбарной системе кокс и вода выгружаются в прямоугольный бетонированный

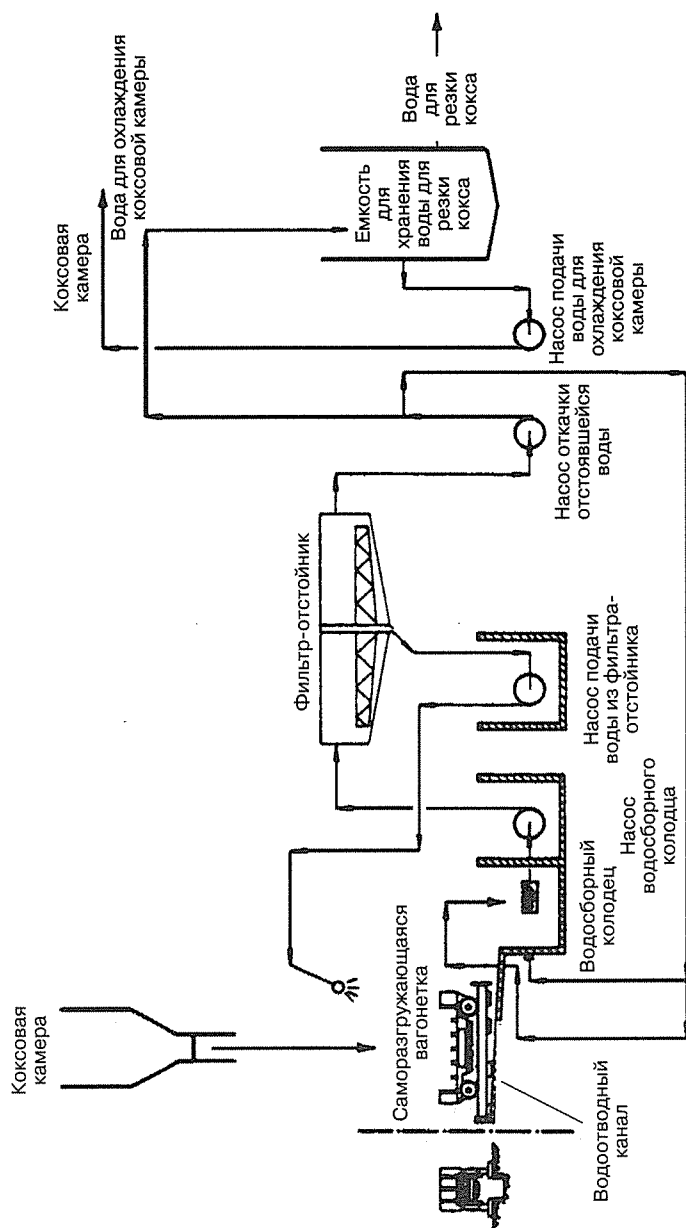


Рис. 12.2.23. Система сбора воды охлаждения и резки кокса при прямой выгрузке кокса в вагонетки

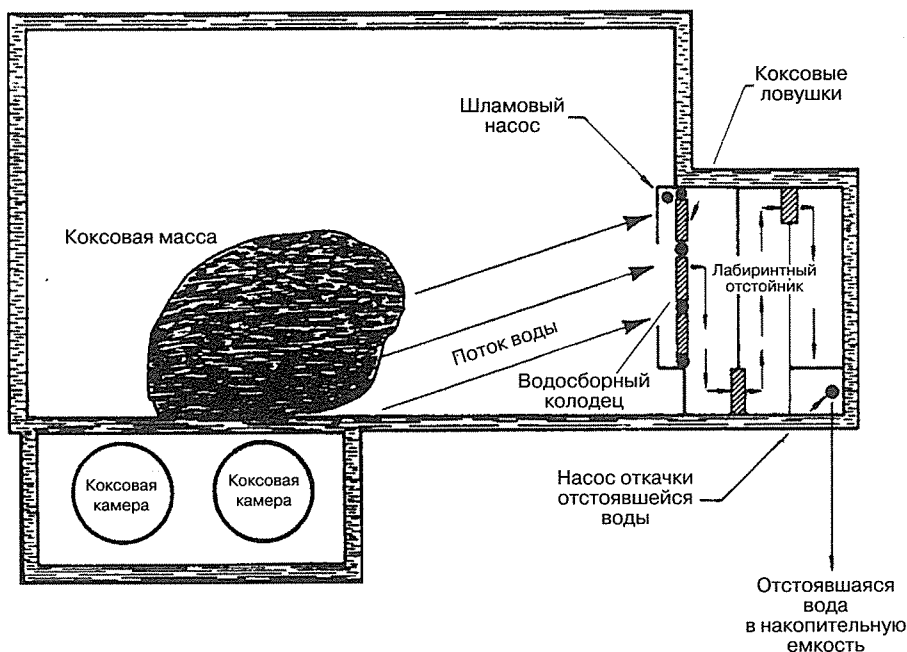


Рис. 12.2.24. Система с выгрузкой кокса на площадку

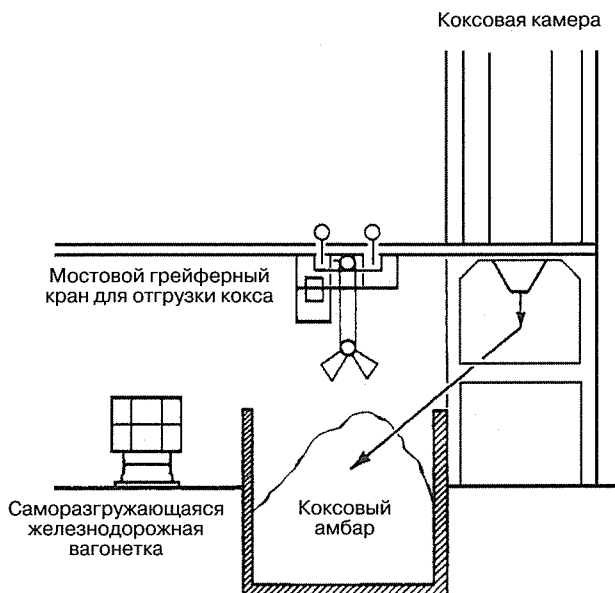
амбар, расположенный ниже уровня грунта. Вода, в зависимости от пропускной способности, стекает через отверстия на одном или обоих концах амбара. Коксовые «языки», образующиеся перед отверстиями, играют роль фильтра, улавливая коксовую мелочь. Оставшаяся мелочь оседает в лабиринтном отстойнике, а отстоявшаяся вода откачивается в накопительную емкость.

Такая система, в отличие от системы с выгрузкой на площадку, имеет резерв для хранения кокса в течение нескольких суток. Для отгрузки кокса из амбара необходим мостовой кран с двухстворчатым грейферным ковшом. Схема системы с выгрузкой в амбар показана на рис. 12.2.25.

### Выгрузка в обезвоживающие бункеры

Недавно *Foster Wheeler* разработала две различные системы обезвоживания в бункерах. Обе конструкции разработаны на базе традиционных обезвоживающих бункеров, промышленно применяемых в течение нескольких десятилетий. Обезвоживание осуществляется в специальных сосудах, называемых обезвоживающими, или дренажными бункерами. Известны две системы обезвоживания в бункерах — *пульповая* и *безнапорная*. В обоих случаях кокс и вода проходят сначала через дробилку. Обе системы могут иметь закрытое исполнение, отвечающее повышенным экологическим требованиям и предотвращающее загрязнение кокса в регионах, где случаются песчаные бури. Пульповые системы обезвоживания в бункерах с открытыми отводными каналами применяются более 30 лет.

**Пульповая система.** В такой системе кокс и вода, пройдя через дробилку, попадают в отводной канал, откуда смесь вымывается в пульповый колодец. Пульповый насос



**Рис. 12.2.25.** Система с выгрузкой кокса в амбар

подает кокс и воду из этого колодца в бункер обезвоживания. Кокс в бункере оседает, а вода сливается. Окончательное отделение коксовой мелочи от воды осуществляется в фильтре-отстойнике. Обезвоженный кокс выгружается из бункера на ленточный транспортер либо непосредственно в вагонетки или грузовики. Пульповая система обеспечивает чистоту работы, что позволяет располагать коксовые камеры близко к уровню грунта. Однако она требует циркуляции сравнительно больших объемов воды. Пульповая система может иметь полностью закрытое исполнение, отвечающее повышенным экологическим требованиям. На рис. 12.2.26 и 12.2.27 показаны схема и вид в вертикальном разрезе пульповой системы полностью закрытого исполнения.

**Безнапорная система.** В прогрессивной безнапорной системе кокс и вода, пройдя через дробилку, попадают в бункер обезвоживания, расположенный непосредственно под дробилкой. Смесь кокса и воды отстаивается, и вода сливается. Окончательное отделение коксовой мелочи от воды осуществляется в специальном отстойнике. Обезвоженный кокс выгружается из бункера на ленту транспортера. Хотя такая конструкция имеет очень большую высоту, она обеспечивает чистоту работы, так как устранена зависимость от пульпового насоса и нет необходимости циркуляции больших объемов воды. Другое преимущество безнапорной системы заключается в том, что образуется меньше коксовой мелочи. На рис. 12.2.28 и 12.2.29 показаны схема и вид в вертикальном разрезе безнапорной системы полностью закрытого исполнения.

## Терминология

Обработка твердых продуктов требует знаний, обычно не относящихся к области нефтепереработки. В табл. 12.2.10 [18] приведен перечень терминов из области обработки твердых продуктов, которые могут оказаться полезными для тех, кто занят в этой области.

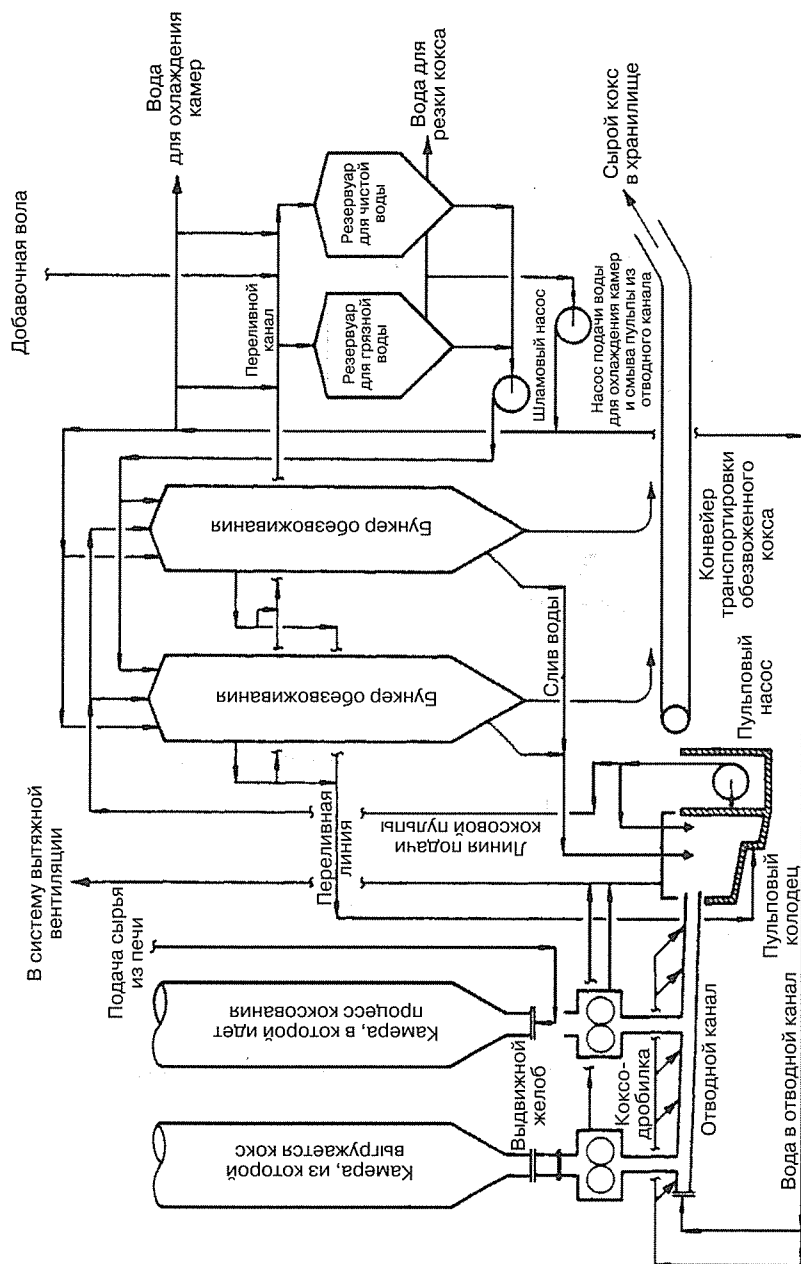
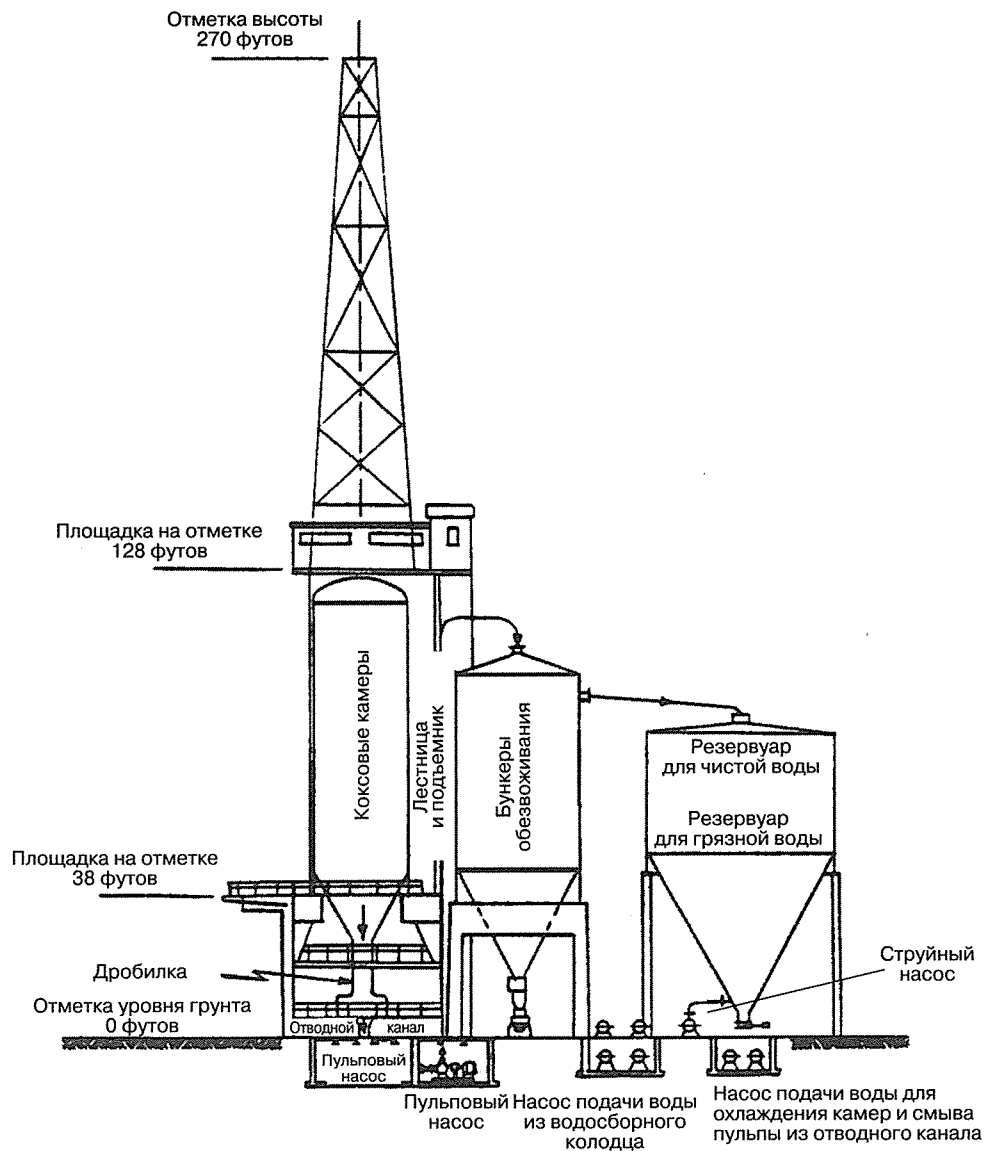
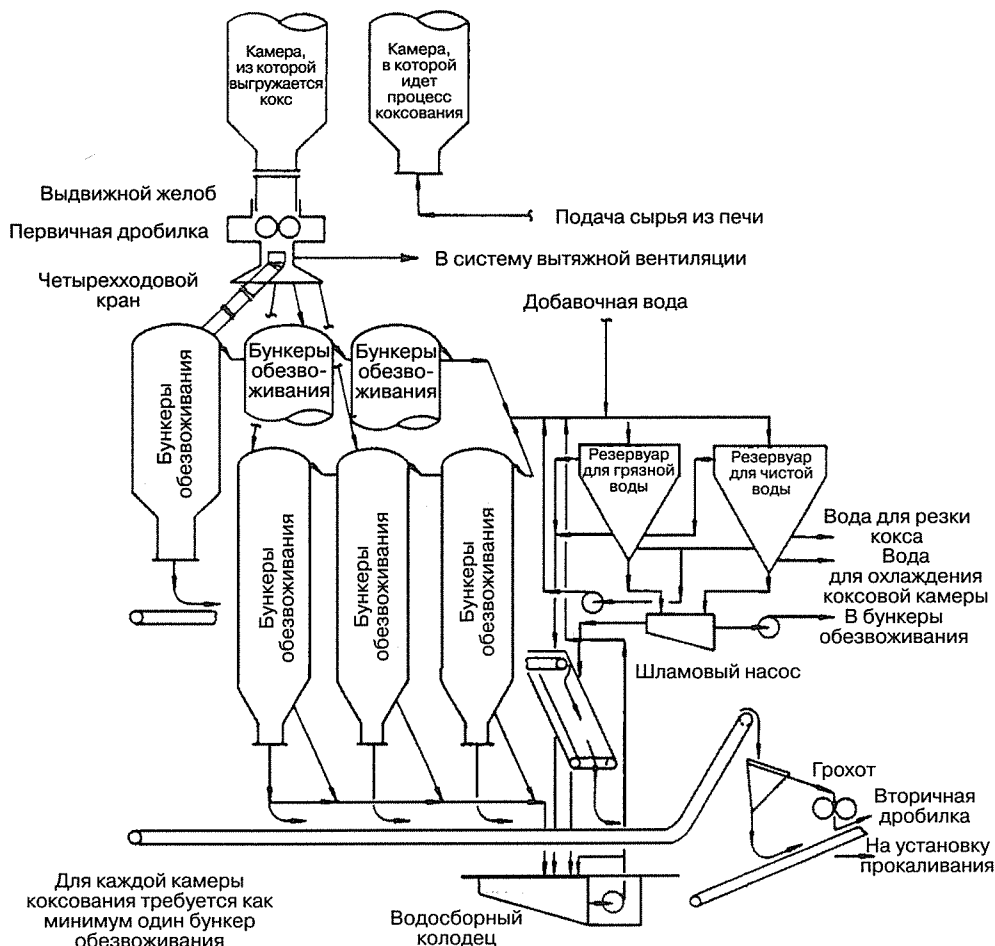


Рис. 12.2.26. Схема пульповой системы обезвоживания полностью закрытого исполнения



**Рис. 12.2.27.** Вид пульповой системы обезвоживания полностью закрытого исполнения в вертикальном разрезе





**Рис. 12.2.28.** Схема безнапорной системы обезвоживания полностью закрытого исполнения

## ПРИМЕНЕНИЕ НЕФТЯНОГО КОКСА

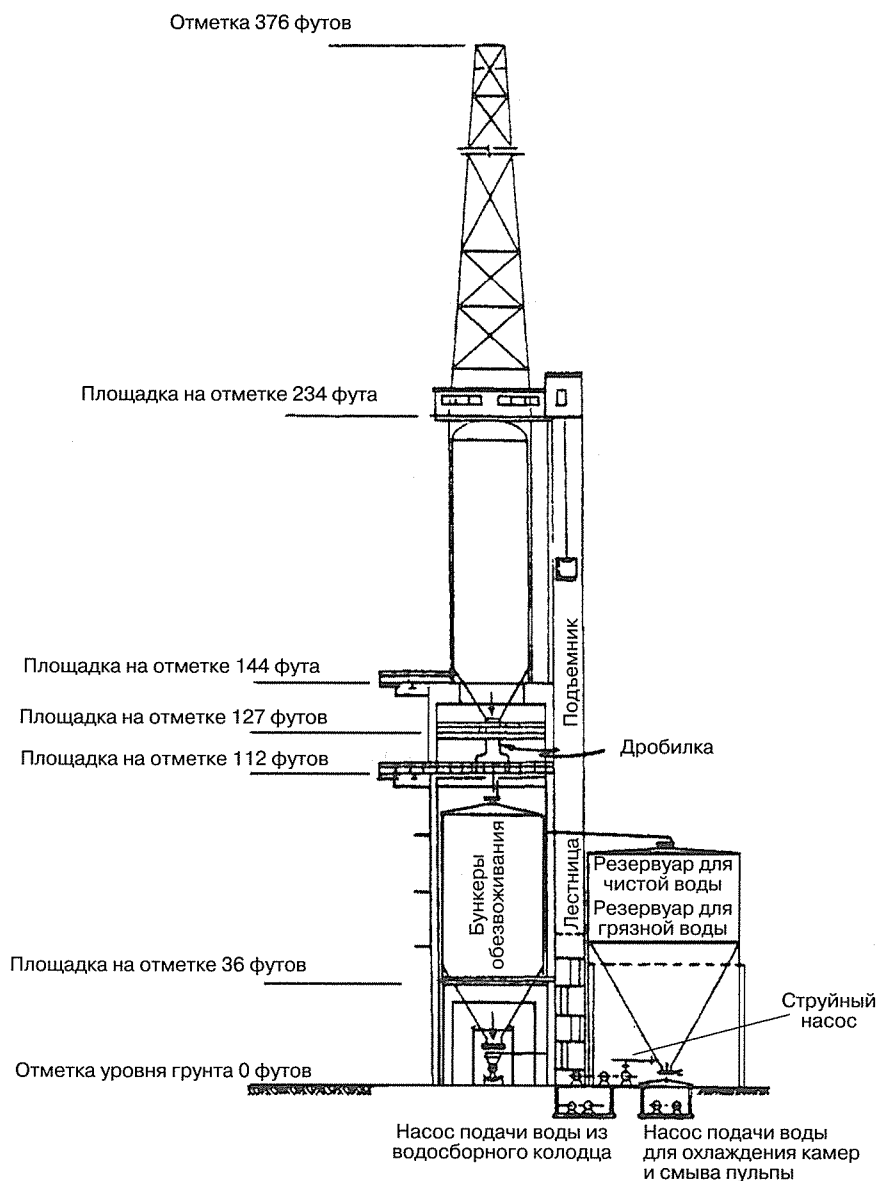
В зависимости от базового типа и содержания отдельных примесей в конечном продукте нефтяной кокс используют главным образом в качестве топлива, для производства электродов и в металлургии. Еще одно сравнительно новое применение — газификация — апробируется многими компаниями, но пока не получило заметного распространения.

На рис. 12.2.30 показано распределение товарного кокса в США в 1980 г. Каждое из применений кокса описывается ниже.

### Типы кокса

Как указывалось в разделе «Сырьё», наиболее распространенным типом рядового кокса является губчатый кокс, тогда как игольчатый тип можно производить лишь из специального сырья. Применение термина *губчатый кокс* объясняется тем, что производимый

кокс является пористым и иногда напоминает губчатый материал [11]. Типичные свойства губчатого кокса до и после прокаливания приведены в табл. 12.2.11.



**Рис. 12.2.29.** Вид безнапорной системы обезвоживания полностью закрытого исполнения в вертикальном разрезе

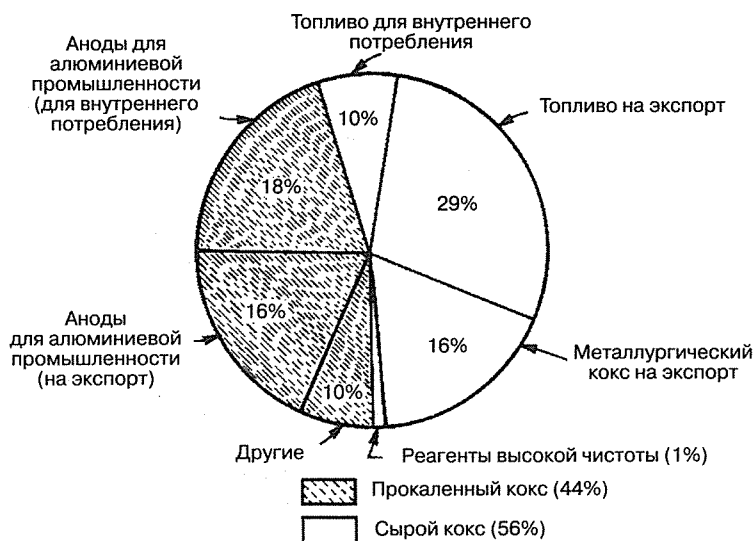
Таблица 12.2.10. Перечень терминов из области обработки твердых продуктов

<i>Конвейерные весы</i>	Взвешивающее устройство на ленточном транспортере, расположенное под лентой, переносящей материал. Устройство измеряет вес материала на коротком отрезке ленты и преобразует его в массовую скорость транспортировки. Устройство может показывать общий вес материала, перемещенного за определенный отрезок времени
<i>Натяжное устройство</i>	Система роликов ленточного транспортера, предназначенная для регулировки натяжения ленты
<i>Лентоочиститель</i>	Скребок с регулируемым прижатием к поверхности ленты для сброса насыпного материала, оставшегося на ленте после прохождения точки выгрузки
<i>Стреловой транспортер</i>	Расположенный на стреле ленточный транспортер, предназначенный для перемещения насыпных материалов в отвал и из отвала или с пристани на судно
<i>Мостовой кран</i>	Расположенная на высоте горизонтальная балка, опирающаяся на каретки и перекрывающая коксовый амбар по его короткой стороне. Двигатель на каретке перемещает балку взад и вперед вдоль длинной стороны амбара, давая возможность расположить грейферный ковш в любом месте над амбаром
<i>Черпальное колесо</i>	Круглый подъемник для насыпных материалов со множеством черпаков. При вращении колеса черпаки заполняются в нижней точке и опрокидываются в верхней, выгружая материал на ленточный транспортер
<i>Двухстворчатый грейферный ковш</i>	Грейфер с двумя подвесными захватами, используемый для захвата и подъема кокса из амбара в транспортное средство или дробилку
<i>Плужковый сбрасыватель</i>	Скребок с регулируемым прижатием к поверхности ленты, расположенный под углом к линии движения последней
<i>Коксовый амбар</i>	Бетонированная полость в грунте рядом с коксовыми камерами, используемая для кратковременного хранения кокса. Амбар оборудуется средствами отвода стекающей с кокса воды
<i>Участок выгрузки кокса</i>	Нижняя горловина камеры и сопряженный с ней желоб, направляющий кокс в амбар
<i>Лента транспортера</i>	Бесконечная лента, опирающаяся на ролики и предназначенная для непрерывной транспортировки насыпных материалов между двумя точками. Опорные ролики придают гибкой поверхности ленты желобобразную форму, предотвращающую высыпание материала за край ленты
<i>Дробилка</i>	Массивная машина, содержащая пары близко расположенных роликов. Материал проталкивается между роликами, и негабаритные куски разбиваются на более мелкие
<i>Отклоняющий щиток</i>	Металлическая пластина, расположенная поперек желоба и направляющая поток движущегося самотеком насыпного материала в ту или иную сторону
<i>Грохот</i>	Решетка с крупными ячейками, отделяющая негабаритные куски от материала, поступающего в первичную дробилку

Таблица 12.2.10 (окончание)

<i>Опорные ролики</i>	Ролики малого диаметра, направляющие и поддерживающие ленту транспортера
<i>Металлодетектор</i>	Электронное устройство, расположенное поблизости от несущей поверхности ленты транспортера и определяющее присутствие металлических частиц в перемещаемом коксе
<i>Металлоотделитель</i>	Магнитное устройство, расположенное вблизи несущей поверхности ленты транспортера, притягивающее из кокса на ленте магнитные металлические частицы и удерживающее их
<i>Индикатор обрыва</i>	Система, использующая электрические проводники в материале ленты транспортера. При обрыве ленты подает сигнал или останавливает транспортер
<i>Отвалоукладчик</i>	Передвижная несущая опора для ленточных транспортеров, применяемая для доставки и выгрузки насыпных материалов в отвалы
<i>Став</i>	Конструкционный элемент транспортера, к которому крепятся опорные ролики, навесы и опоры
<i>Тумба</i>	Опорная конструкция для перегрузочных лотков и сопутствующего оборудования для перегрузки материала с одного транспортера на другой
<i>Tripper</i>	Вспомогательные ролики между приводным и натяжным роликами ленточного транспортера, создающие складки на ленте для выгрузки материала в промежуточных точках

Источник: Robert C. Howell and Richard C. Kerr, *Hydrocarb. Process.*, 60(3), 107 (1981).



**Рис. 12.2.30.** Рынок нефтяного кокса в США в 1980 г. (публикуется с разрешения *Pennwell Publishing Company*, издателя *Oil and Gas Journal*, и *Pace Company*, которая подготовила данные, показанные на рисунке)

Таблица 12.2.11. Типичные свойства губчатого кокса

Свойство	Сырой кокс	Прокаленный кокс
Влага, %	6–14	0,1
Летучие вещества, %	8–14	0,5
Нелетучий углерод, %	86–92	99,5
Сера, %	1,0–6,0	1,0–6,0
Кремний, %	0,02	0,02
Железо, %	0,013	0,02
Никель, %	0,02	0,03
Зола, %	0,25	0,4
Ванадий, %	0,015	0,03
Насыпная плотность, фунт/фут <sup>3</sup> (кг/м <sup>3</sup> )	45–50 (720–800)	42–45 (670–720)
Истинная плотность, г/см <sup>3</sup>	—	2,06
Индекс размалываемости по Хардгроу	—	50–100

Данные рис. 12.2.31 показывают, что из общего количества кокса, произведенного в США в 1980 г., 90% (14,32 млн коротких тонн) приходилось на обычный кокс замедленного коксования, а 2% (318 000 коротких тонн) — на игольчатый. Остальные 8% (1,275 млн коротких тонн) представляют собой продукт коксования в псевдоожиженном слое, то есть в совершенно другом процессе термоконтактного крекинга (ТКК). На рисунке также обозначены направления использования указанных трех типов сырого и прокаленного кокса. Интересно отметить, что в отличие от жидких нефтепродуктов, которые почти полностью потребляются внутри страны, свыше 60% нефтяного кокса идет на экспорт.

До сих пор мы рассматривали типы кокса, относящиеся к желательным продуктам. Но есть и другой вид кокса, который часто считают нежелательным, поскольку он может создавать трудности при удалении из камеры. Он образуется обычно из очень тяжелого сырья, особенно при низких давлениях и низкой кратности рециркуляции. Его называют также *shot coke* или *коксом-орехом*. Он имеет округлую форму и размеры от дробинки до баскетбольного мяча [7]. Такой кокс может использоваться как топливо, но куда с меньшим успехом, чем губчатый кокс.

### Применение в качестве топлива

Как топливо нефтяной кокс используется в основном для выработки пара и на цементных заводах. В обоих случаях кокс обычно смешивают с битуминозным углем либо сжигают в сочетании с котельным топливом или газом. Подмешивание кокса в битуминозный уголь дает следующие преимущества:

- 1) кокс размалывается легче, чем битуминозный уголь, что снижает затраты на подготовку топлива;
- 2) теплотворная способность нефтяного кокса превышает 14 000 БТЕ/фунт, тогда как у угля она составляет от 9000 до 12 500 БТЕ/фунт;
- 3) очень низкая зольность (менее 0,5 %масс.) кокса снижает затраты на удаление золы.

**Выработка пара.** Выработка пара сжиганием кокса может осуществляться в специально рассчитанных на такое топливо котлах энергетических установок или в котлах с псевдоожиженным слоем.

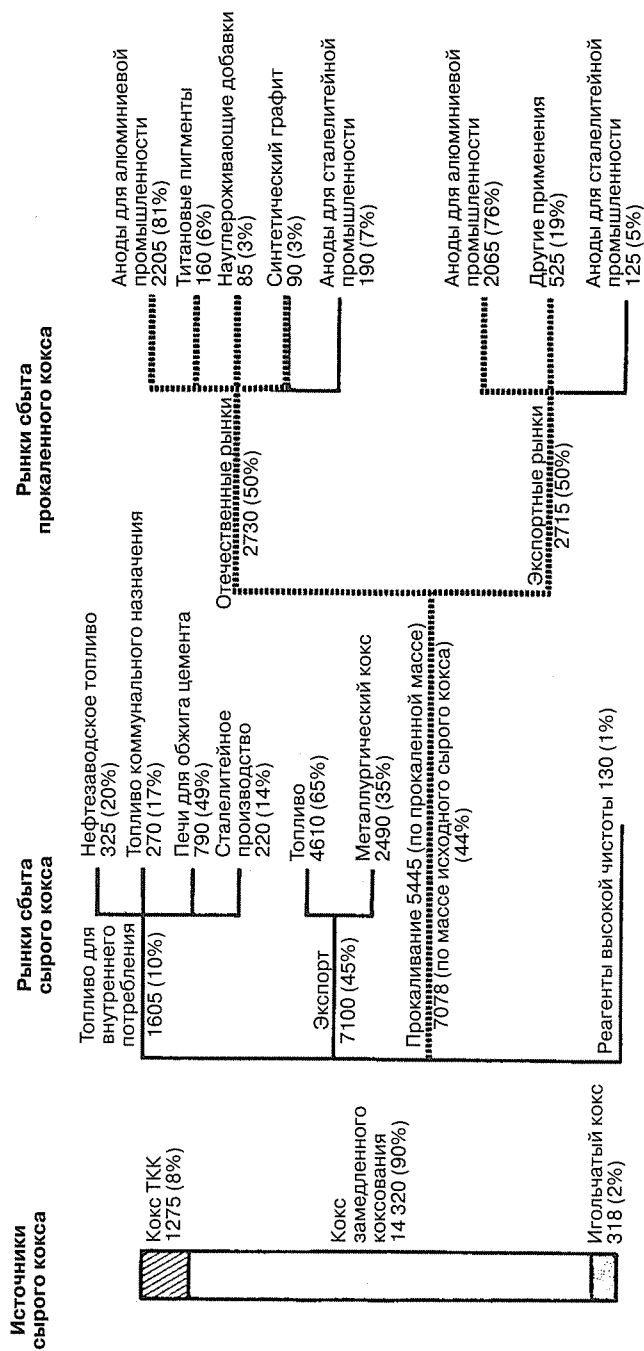


Рис. 12.2.31. Рынки нефтяного кокса в США в 1980 г. (публикуется с разрешения *Pennwell Publishing Company*, издателя *Oil and Gas Journal*, и *Race Company*, которая подготовила данные, показанные на рисунке)

**Котлы энергоустановок.** Опыт промышленного использования нефтяного кокса насчитывает уже более 50 лет. Он включает в себя сжигание кокса в крупных и малых котлах, обычно вместе с другими видами топлив. Сюда же входит и опыт промышленной выработки пара из нефтяного кокса без применения дополнительных видов топлива. Если кокс сжигается вместе с битуминозным углем, их можно смешивать в отвалах, бункерах, горелках или на транспортерах. Для сжигания высокосернистого кокса, вырабатываемого из тяжелого, высокосернистого сырья, может потребоваться очистка дымовых газов. Это поможет избежать превышения нормативов на выбросы загрязняющих веществ из котлов.

**Котлы со сжиганием в псевдоожиженном слое.** Такой тип парогенератора, разработанный для промышленного применения компанией *Foster Wheeler*, позволяет сжигать для выработки пара широкий ассортимент дешевых, низкосернистых, высокосернистых и высокосернистых топлив, не оказывая вредного воздействия на окружающую среду. Псевдоожиженный слой образуется при перемешивании топлива с известняком. Ожижающей средой служит воздух, подводимый в нижнюю часть слоя. Известняк поглощает  $\text{SO}_2$ , а низкая температура горения подавляет образование  $\text{NO}_x$ . Твердые частицы задерживаются пылеуловительными камерами или (в некоторых случаях) электростатическими фильтрами.

Котлы псевдоожиженного слоя пригодны для сжигания топлива, содержащего ванадий, такого как кокс, производимый из тяжелого сырья. Зашлаковывание, нарастание нагара и коррозия парогенераторов практически исключаются, так как псевдоожиженный слой работает при температурах ниже температуры размягчения золы.

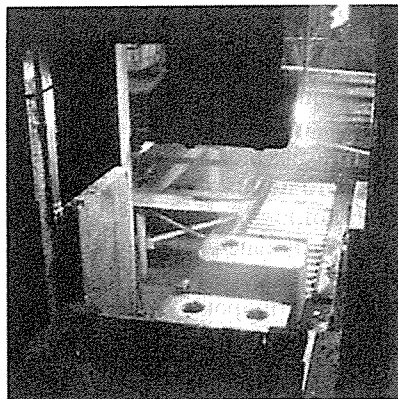
Сделанные недавно оценки показывают, что как новые, так и реконструированные парогенераторы псевдоожиженного слоя, сжигающие высокосернистое топливо с улавливанием серы, способны давать значительные преимущества по капитальным и эксплуатационным затратам по сравнению с обычными котлами, сжигающими высокосернистый кокс или котельное топливо с последующим улавливанием  $\text{SO}_2$  [19].

**Цементные заводы.** Кокс в смеси с углем, природным газом, нефтезаводским газом или котельным топливом может применяться в качестве дополнительного топлива в цементнообжигательных печах. Кокс содержит недостаточно летучих веществ, чтобы давать самоподдерживающийся факел, поэтому в чистом виде он не пригоден для сжигания в цементных печах. Типичная топливная смесь для цементных заводов состоит из 25% котельного топлива или газа и 75% кокса либо из 70% кокса и 30% битуминозного угля.

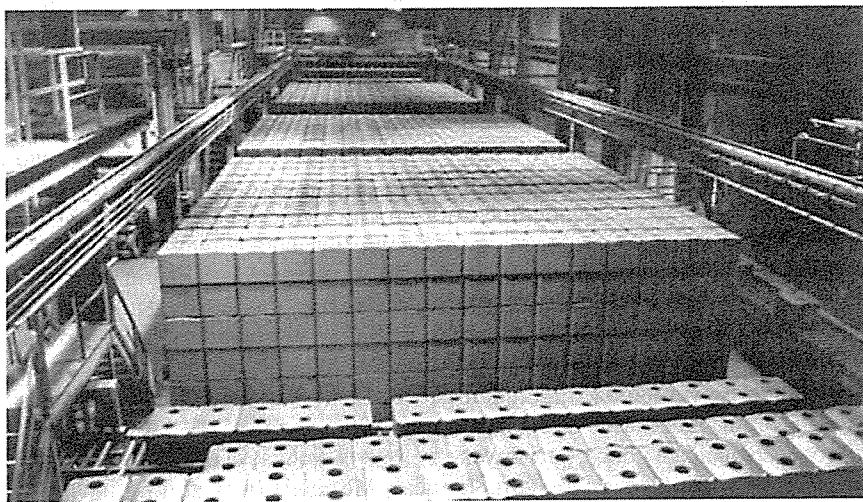
Сера, содержащаяся в коксе, реагирует с цементом, образуя сульфат, что снижает потребность в добавках сульфата кальция (гипса). Металлы (ванадий и никель) кокса не оказывают вредного влияния на цемент. На современном цементном заводе на производство 1000 т цемента затрачивается от 75 до 115 т топлива, состоящего из 25% котельного топлива и 75% кокса.

## Изготовление электродов

Губчатый кокс с низким содержанием серы и металлов после прокаливания может включаться в состав анодов для алюминиевой промышленности, которая является крупнейшим потребителем кокса [11]. Суммарный объем внутреннего потребления и экспорта кокса для алюминиевой промышленности составил в 1980 г. 34% (см. рис. 12.2.30). На каждый фунт произведенного алюминия расходуется около 0,5 фунта кокса. На рис. 12.2.32 показаны аноды в электролитической ванне (слева) и сформованные на гидравлическом прессе (справа). На рис. 12.2.33 показаны аноды в хранилище.



**Рис. 12.2.32.** Электроды для производства алюминия: формование и использование (публикуется с разрешения *Noranda Aluminum Inc.*)



**Рис. 12.2.33.** Хранилище электродов для производства алюминия (публикуется с разрешения *Noranda Aluminum Inc.*)

Игольчатый кокс — это высокоанизотропный кокс с упорядоченными волокнами, получаемый из специального низкосернистого ароматического сырья. Основное назначение прокаленного игольчатого кокса — изготовление графитовых электродов для электродуговых печей в сталелитейной промышленности. Так как эти электроды подвергаются резким изменениям температур, весьма важен низкий КТР [15]. В табл. 12.2.12 показаны типичные свойства игольчатого кокса, применяемого для изготовления графитированных электродов, до и после прокаливания.



Таблица 12.2.12. Типичные требования к игольчатому коксу

Свойство	Сырой кокс	Прокаленный кокс
Влага, %	6–14	0,1
Летучие вещества, %	4–7	0,5
Сера, %	0,5–1,0	0,5–1,0
Кремний, %	0,02	0,02
Железо, %	0,013	0,02
Никель, %	0,02	0,03
Зола, %	0,25	0,4
Ванадий, %	0,01	0,02
Насыпная плотность, фунт/фут <sup>3</sup> (кг/м <sup>3</sup> )	45–50 (720–800)	42–45 (670–720)
Истинная плотность, г/см <sup>3</sup>	—	2,11
КТР (25–130°C), 1/°C	—	5 · 10 <sup>-7</sup>

### Применение в металлургии

Нефтяной кокс с низким содержанием серы (2,5 %масс. или меньше) может использоваться в черной металлургии в смеси с низколетучими коксующимися углями. Кокс, применяемый в сталелитейном производстве, улучшает свойства коксующихся углей, снижая общее количество летучих веществ и повышая среднюю теплотворность.

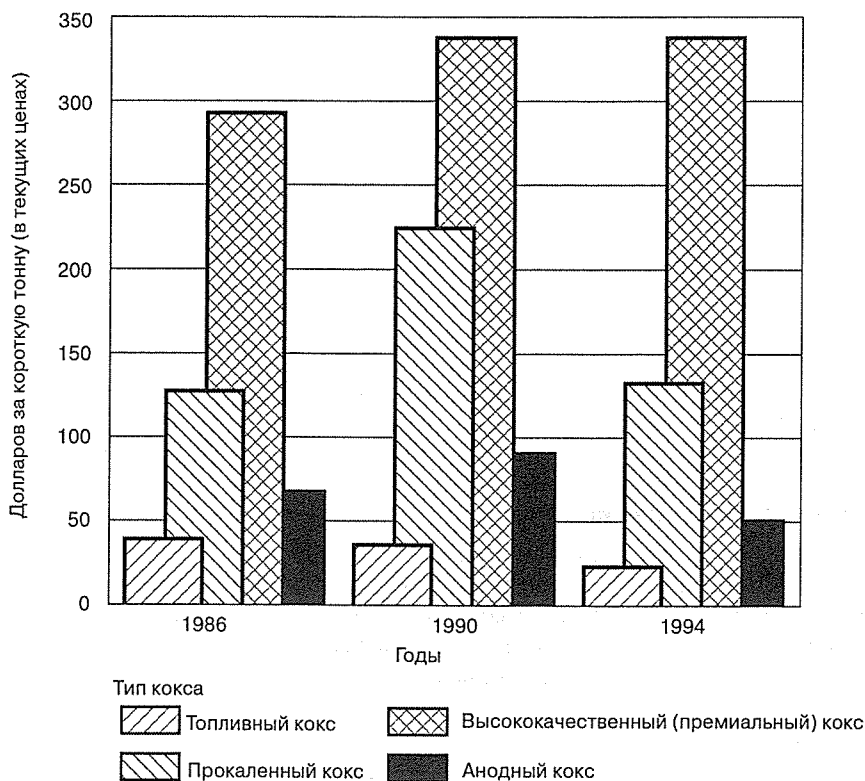
Металлы кокса обычно не вызывают проблем в черной металлургии.

### Газификация

Применение кокса замедленного коксования в качестве сырья для газификации сейчас изучается многими компаниями. Превращение кокса в низкокалорийный или синтетический газ осуществляется методами частичного окисления. Низкокалорийный газ можно использовать на НПЗ как топливо; синтетический газ используется для производства метанола (компонента автомобильных топлив), а также в качестве сырья для других химических процессов. Частичное окисление используется и для производства дополнительных количеств водорода, необходимого для переработки тяжелого или высокосернистого сырья в товарные продукты. На действующем предприятии объем производства низкокалорийного газа может быть ограничен существующим оборудованием. Но на новых НПЗ значительную часть потребности в топливе можно покрыть за счет газификации.

### Цены на кокс

На рис. 12.2.34 показаны прошлые и текущие цены на кокс в США. Уровень содержания серы в коксе каждого типа приведен в табл. 12.2.13. Можно видеть, что хотя производство кокса в основном обусловлено важностью не его самого, а получаемых из него жидких продуктов, он тем не менее обладает и, как следует ожидать [11], будет обладать определенной рыночной ценностью. Это так, хотя в предстоящие годы качество большей части производимого кокса по содержанию серы и металлов, несомненно, будет продолжать ухудшаться.



**Рис. 12.2.34.** Цены на кокс в США (средние цены за DST, без учета транспортировки, для условий побережья Мексиканского залива; публикуется с разрешения *Pace Company*)

**Таблица 12.2.13.** Содержание серы в зависимости от типа кокса

Тип кокса	Уровень содержания серы, %масс.
Топливный*	≥ 4
Высококачественный*	< 2
Анодный*	2–3
Прокаленный	2–3

\* Сырой кокс.

Источник: W. L. Nelson, *Oil Gas J.*, 74, 60 (May 24, 1976).

## ИНТЕГРАЦИЯ ПРОЦЕССА ЗАМЕДЛЕННОГО КОКСОВАНИЯ В СОВРЕМЕННОЕ НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕЕ ПРЕДПРИЯТИЕ

Одна из главных проблем, стоящих перед НПЗ, — выбор наилучшего технологического маршрута переработки остаточного сырья, отвечающего целям предприятия [13]. Такое решение может быть принято только после детального анализа различных вариантов. Ниже рассматривается вопрос о том, как вписать замедленное коксование в такое решение в качестве возможного варианта.

## Переработка остаточного сырья

Хотя разработка процессов продолжается, при принятии решения о выборе технологического варианта переработки остаточного сырья перед предприятиями встают главным образом вопросы не разработки, а применения уже разработанных процессов. Поэтому одна из основных проблем — найти технологический вариант переработки, оптимально использующий доступные процессы превращения остаточного сырья [19]. Эти процессы можно подразделить на пять групп [13].

1. *Процессы разделения*: вакуумная дистилляция, деасфальтизация растворителями.
2. *Процессы обеднения углеродом* (термическая переработка): легкий крекинг, замедленное коксование, коксование в псевдоожиженном слое (флюидкокинг) и флексикокинг (с газификацией кокса), комбинация легкого и термического крекинга.
3. *Каталитическое превращение*: каталитический крекинг остатков.
4. *Процессы обогащения водородом*: гидрокрекинг остатков.
5. *Комбинация обеднения углеродом и обогащения водородом*: термический гидрокрекинг.

По этой классификации замедленное коксование относится к термическим процессам обеднения углеродом.

Технологические маршруты переработки остаточного сырья должны подбираться индивидуально для каждого предприятия с учетом следующих факторов:

- свойства перерабатываемых сортов сырой нефти;
- рыночные факторы;
- экономические факторы, в том числе эксплуатационные затраты;
- выбор между сооружением новых установок и реконструкцией существующих;
- требования охраны окружающей среды.

На этапе исследований до принятия решения о выборе технологического пути обычно проводится оптимизирующий анализ с применением методов линейного программирования. Универсальных принципов анализа вариантов технологических маршрутов превращения остаточного сырья не существует.

В начале данной главы было сказано, что замедленное коксование — это мерило для оценки других процессов. Обратившись к табл. 12.2.14 [20], мы лучше поймем, как сравнить процесс замедленного коксования с другими вариантами переработки остаточного сырья, приняв за основу капиталовложения. Эта таблица подготовлена специально для исследования легкой аравийской нефти технологическим департаментом *UOP* [20].

На рис. 12.2.35 показаны данные, аналогичные представленным в табл. 12.2.14, но с указанием выхода жидкого продукта. На основании табл. 12.2.14 и рис. 12.2.35 можно сделать вывод, что затраты на замедленное коксование — одни из самых низких по сравнению с другими процессами и что капитальные затраты растут по мере усложнения схем переработки с целью извлечения большего объема жидких продуктов. Хотя приведенные данные несколько устарели, тем не менее общая тенденция сохраняется. Вопрос окупаемости дополнительных капиталовложений зависит от совокупности преобладающих условий для отдельно взятого НПЗ.

## Типичные схемы переработки с использованием замедленного коксования

В разделе «Сырьё» было упрощенно показано, как улучшается суммарный выход продуктов коксования, если он применяется вместе с предварительной гидроочисткой.

Таблица 12.2.14. Капитальные затраты на различные схемы переработки остаточного сырья: расчетная стоимость сооружения для условий первого квартала 1981 г.

Колонны вакуумной разгонки	Установка <i>Unibon</i> для обесвиживания отбензиненной нефти ( <i>RCD Unibon</i> )	Установка <i>Unibon</i> для превращения нефтяных остатков ( <i>BOC Unibon</i> )	Колонна вакуумной разгонки	Установка <i>Demex</i>	Установка легкого крекинга	Установка коксования	Всего, млн долл.	Всего долл. на барр. сырья
X							14,5	346
	X		X				99,5	2278
	X		X	X			109,1	2602
	X		X			X	115,7	2760
X		X	X				72,3	1725
X		X	X	X			82,0	1956
X		X	X		X		80,8	1927
X				X			27,8	663
X			X		X		30,6	730
X						X	41,2	983

\* Основа для расчета: 41 925 барр. отбензиненной нефти за календарные сутки.

Источник: публикуется с разрешения *Pennwell Publishing Company*, издателя *Oil and Gas Journal* [John G. Sikonia, Frank Stofa, and LeRoi E. Hutchings, *Oil Gas J.*, 79, 258 (Oct. 19, 1981)] и технологического департамента *UOP*, который подготовил представленные данные. *Demex*, *BOC Unibon* и *RCD Unibon* являются зарегистрированными торговыми и/или сервисными знаками компании *UOP*. Знаком X помечены установки, включенные в соответствующую технологическую схему.

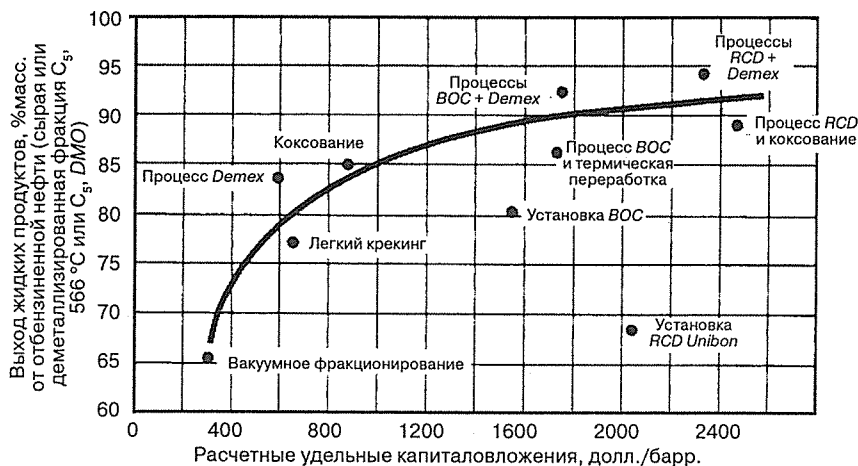


Рис. 12.2.35. Зависимость выхода жидких продуктов от удельных капитальных затрат для различных схем переработки остаточного сырья. Расчетные капиталовложения приведены для условий первого квартала 1981 г. *Demex*, *BOC Unibon* и *RCD Unibon* являются зарегистрированными торговыми и/или сервисными знаками компании *UOP* (публикуется с разрешения *Pennwell Publishing Company* и технологического департамента *UOP*)

Чтобы лучше раскрыть данный вопрос и показать, как можно различными способами интегрировать коксование в структуру НПЗ, обратимся к следующему случаю [19].

Рассмотрим новый НПЗ, перерабатывающий 100 000 барр./сут нефти месторождения Норт-Слоуп и производящий транспортные топлива, при следующих дополнительных данных:

- бензин: 40% — высокосортный неэтилированный, 40% — рядовой неэтилированный, 20% — рядовой этилированный;
- нефтезаводское котельное топливо: массовое содержание серы — максимум 0,5%;
- последовательный для всех вариантов подход к переработке легких фракций и каталитическому риформингу прямогонных и термических бензиновых фракций;
- потребность в изобутане для алкилирования должна удовлетворяться без каких-либо закупок на стороне;
- потребность в нефтезаводском топливе должна удовлетворяться полностью за счет внутренних источников.

Базовый случай и альтернативные варианты схемы переработки типичных атмосферных остатков нефти месторождения Норт-Слоуп можно вкратце описать следующим образом:

Базовый случай	Вакуумная разгонка, обессеривание вакуумного газойля, <i>FCC</i>
Вариант А	Вакуумная разгонка, замедленное коксование, обессеривание вакуумного газойля и газойля коксования, <i>FCC</i>
Вариант Б	Обессеривание остаточного сырья, вакуумная разгонка, замедленное коксование, <i>FCC</i>

На упрощенных технологических блок-схемах (рис. 12.2.36–12.2.38) базового случая и двух альтернативных вариантов переработки показан также выход чистых продуктов. Выход продуктов дается в т/сут, а там, где это целесообразно, — дополнительно и в барр./сут.

В целях упрощения на схемах не показаны некоторые из необходимых технологических установок, например колонны обработки СНГ и бензиновых фракций, регенератор амина, установки извлечения серы и установка обработки хвостовых газов. Однако везде учитываются соответствующие капитальные и эксплуатационные затраты и влияние этих установок на выход и качество продуктов, а также необходимое вспомогательное оборудование.

**Базовый случай.** Маршрут переработки в базовом случае (см. рис. 12.2.36) включает в себя традиционную вакуумную разгонку с обессериванием вакуумного газойля и последующим его каталитическим крекингом в псевдооживленном слое (*FCC*). Прямогонные бензиновые фракции подвергают каталитическому риформингу для повышения октанового числа, прямогонные средние дистилляты обессеривают, а керосин гидроочищают для снижения содержания ароматических, чтобы он соответствовал техническим условиям на авиационное топливо *Jet A*. Легкие фракции *FCC*, содержащие олефины, для получения компонента смешения бензина полимеризуют, а также получают из них алкилат собственного производства. Повышая выход продуктов, гидроочистка сырья *FCC* в то же время способствует снижению выбросов серы из регенератора, а также позволяет использовать крекинговые остатки как низкосернистое нефтезаводское котельное топливо.

Базовая схема не предусматривает каких-либо возможностей переработки остатков. Следует отметить, что обеспечивать переработку остатков требуется не всегда. В зави-

симости от сорта сырой нефти, технических условий на продукты и доступных рынков, может оказаться возможным компенсировать низкие или отсутствующие объемы переработки остатков сбытом остаточного топлива или асфальта.

**Вариант А.** Первая схема с переработкой остатков (рис. 12.2.37) практически повторяет схему базового случая, за тем исключением, что УЗК преобразует вакуумные остатки в дистилляты и сырой кокс. Газойль коксования и вакуумный газойль перед подачей на установку *FCC* обессеривают.

Вариант А часто применяют при расширении производства. Способность перерабатывать остатки достигается включением в схему УЗК и увеличением пропускной способности расположенных после нее установок. Такая схема подходит для переработки нефти с высоким содержанием серы и металлов. Однако в этом варианте производимый кокс непригоден для изготовления анодов, и его приходится использовать или ре-ализовывать как топливо. Выбросы серы в варианте А несколько ниже, чем в базовом случае.

**Вариант Б.** Вариант Б (рис. 12.2.38) представлен как случай, когда может оказаться выгодным производить низкосернистый сырой кокс для удовлетворения специального спроса. В схеме осуществляются обессеривание атмосферного остатка и последующая вакуумная разгонка с получением сырья для УЗК. Низкосернистые вакуумный газойль и газойль коксования подаются на обычную установку *FCC*. Из газойля и остатков процесса *FCC* производится небольшое количество остаточного котельного топлива.

Обессеривание остатков перед процессом замедленного коксования улучшает качество кокса, так как снижается содержание серы и металлов в сырье. Низкосернистый газойль коксования, производимый по этой схеме, дает лучшую структуру выхода продуктов *FCC*, чем производимый из неочищенных остатков. Так как обессеривание сырья снижает коксуюемость остатка, выход кокса на УЗК значительно меньше, чем при переработке неочищенного остаточного сырья. Вакуумная разгонка после обессеривания остатка способствует еще большему снижению выхода кокса и содержания серы в нем.

**Сравнение базового и альтернативных вариантов.** В табл. 12.2.15 приведены величины капитальных затрат на сооружение нового завода для базового случая и двух альтернативных вариантов в условиях IV кв. 2002 г. (регион — побережье Мексиканского залива). Указанные величины не включают оборотный капитал, материально-производственные расходы, затраты на пуск, лицензионные отчисления, стоимость земельного участка, подготовку участка, налоги, расходы на получение лицензий и разрешений, а также пошлины и сборы.

**Таблица 12.2.15.** Капитальные затраты, млн долл.

	Базовый случай	Вариант А	Вариант Б
Технологические установки	442	566	638
Вспомогательное оборудование	264	343	382
Суммарные капитальные затраты на поставки и монтаж	706	909	1021

В табл. 12.2.16 показан прирост эксплуатационных затрат для каждого из двух альтернативных вариантов по сравнению с базовым случаем. Предполагается, что электроэнергия приобретается на стороне. Всё потребляемое топливо собственного производства, что учтено в номенклатуре продукции на блок-схемах.

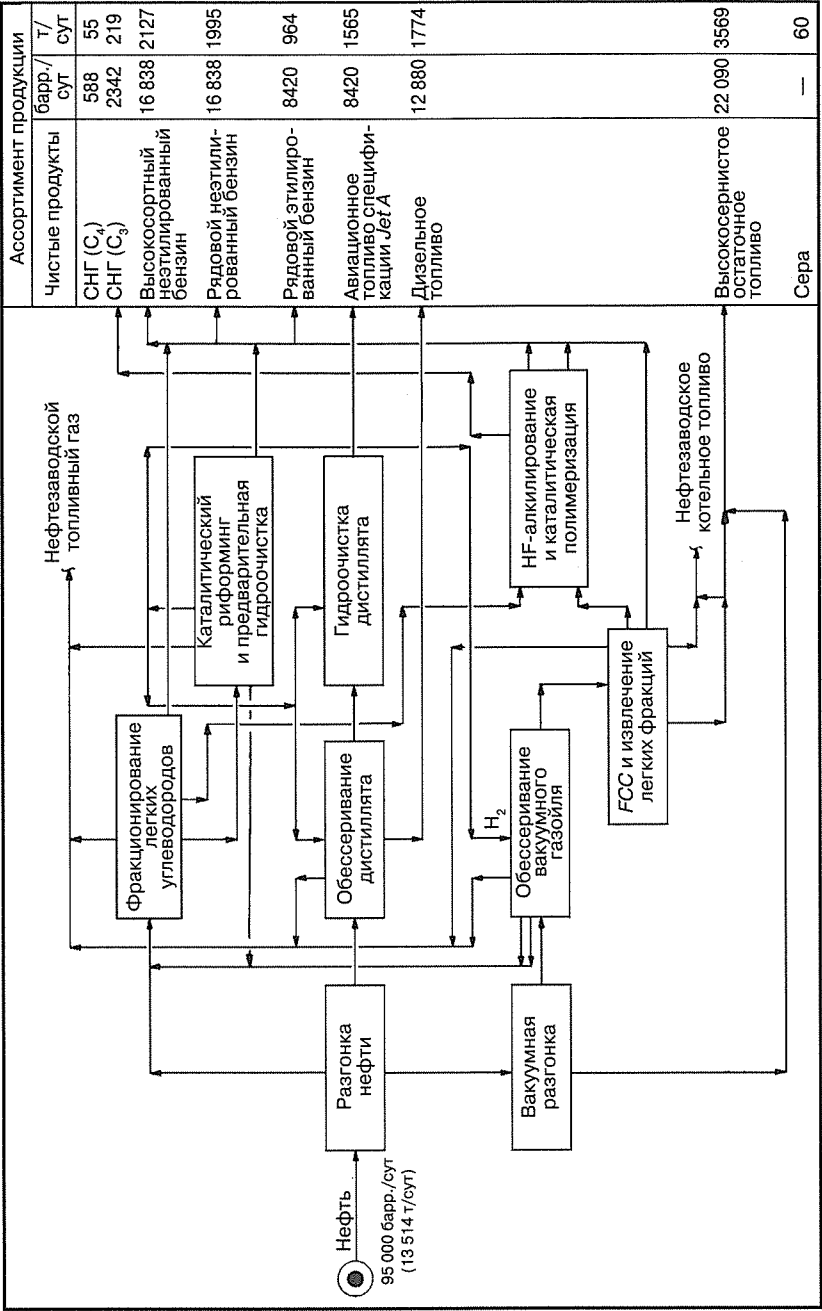


Рис. 12.2.36. Базовая схема нефтепереработки [R. DeBlase, J. D. Elliott, D. I. Izhiman, and M. J. McGrath, "Alternate Conversion Schemes for Residual Feedstocks," AIChE Meeting, Houston, April 1981]

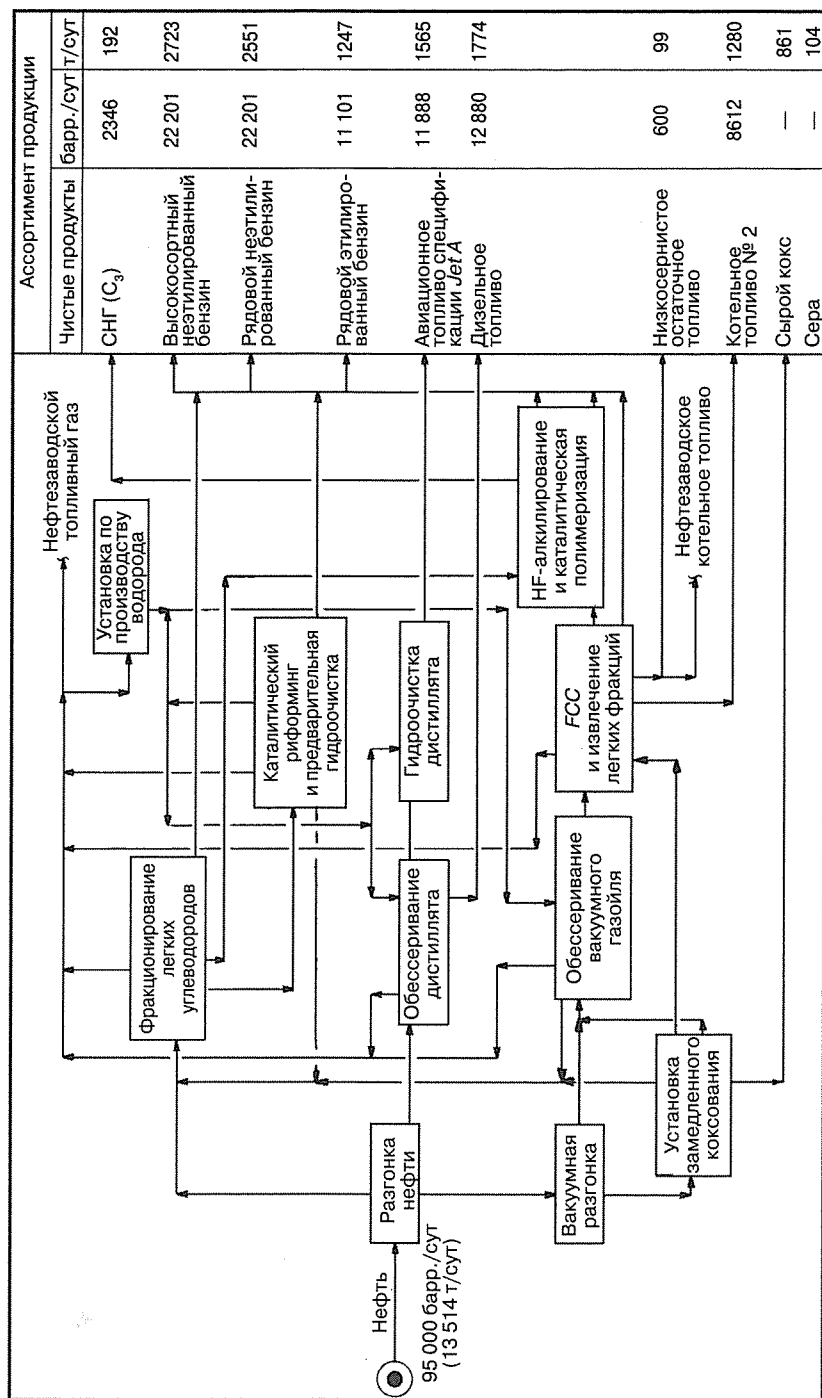


Рис. 12.2.37. Схема нефтепереработки по варианту А [R. DeBlase, J. D. Elliott, D. I. Izman, and J. J. McGrath, "Alternate Conversion Schemes for Residual Feedstocks," AIChE Meeting, Houston, April 1981]



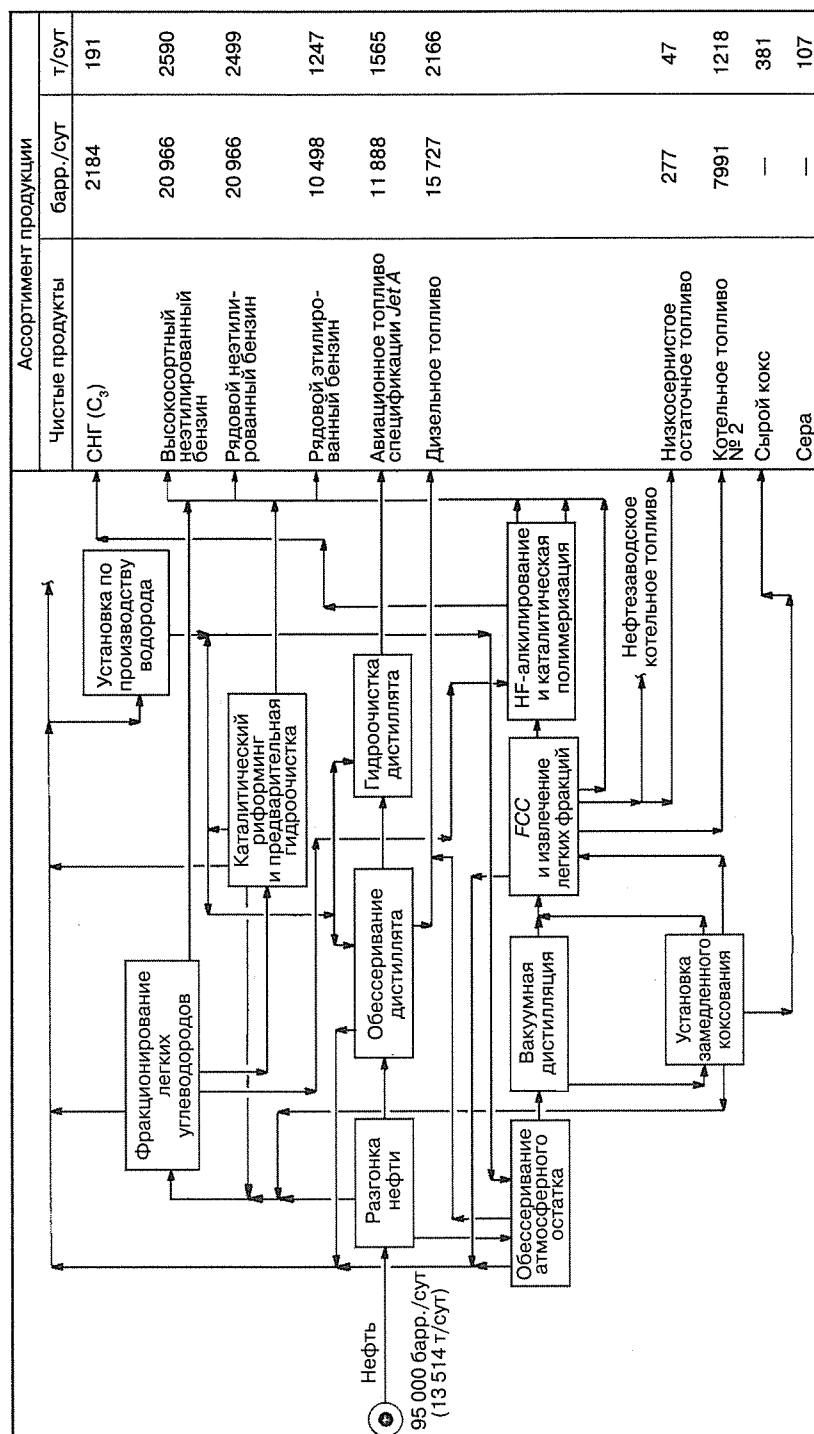


Рис. 12.2.38. Схема нефтепереработки по варианту В. [R. DeBiase, J. D. Elliott, D. I. Izhiman, and J. J. McGrath, "Alternate Conversion Schemes for Residual Feedstocks," AIChE Meeting, Houston, April 1981]

Таблица 12.2.16. Прирост эксплуатационных затрат по сравнению с базовым случаем

	Вариант А	Вариант Б
Приобретаемая электроэнергия, кВтч · ч	2900	27 500
Катализаторы и химреагенты, долл./сут*	1600	11 300
Рабочий персонал, чел.	18	20

\* Без учета химреагентов, добавляемых в продукты, таких как ТЭС.

Топливо	5 100 000 БТЕ/(ч · 1000 барр./раб. сут)
Электроэнергия	150 кВт/(1000 барр./раб. сут)
Экспорт пара	1700 фунт/(ч · 1000 барр./раб. сут)
Питательная вода котлов	2400 фунт/(ч · 1000 барр./раб. сут)
Охлаждающая вода, $t = 14^{\circ}\text{C}$	5–25 галлон/(мин · 1000 барр./раб. сут)*
Технологическая вода	20–35 галлон/сут на 1 короткую тонну кокса в сутки

\* В предположении максимального использования воздушного охлаждения.

Вместе с тем приведенные данные не позволяют сделать точные выводы о предпочтительности какого-либо из приведенных вариантов, так как выбор здесь определяется экономическими условиями на конкретном НПЗ.

## ТИПИЧНЫЙ РАСХОД ЭНЕРГОНОСИТЕЛЕЙ

Общий расход энергоносителей на любой установке коксования можно рассматривать как состоящий из двух частей. Первая часть — непрерывно расходуемые, а вторая — периодически расходуемые энергоносители.

### Непрерывно расходуемые энергоносители

Ниже приводятся типичные цифры непрерывного расхода энергоносителей для установки замедленного коксования. В целях упрощения цифры даются для установки, показанной на рис. 12.2.4, из расчета на 1000 барр. сырья/раб. сут или (в случае воды) на одну короткую тонну сырого кокса за сутки. Фактические цифры расхода энергоносителей отличаются от указанных типичных в зависимости от результатов расчета теплового и материального баланса и потребностей процессов последующей переработки.

### Периодически расходуемые энергоносители

В системах выгрузки кокса и продувки коксовых камер энергоносители потребляются периодически. Приведенные цифры расхода типичны для УЗК с камерами диаметром 20 фут (6,1 м) и более. Продолжительность расхода типична для двухкамерной установки с 24-часовым циклом коксования. Фактические цифры расхода зависят от объема производства кокса и габаритов камер.

Все периодически расходуемые энергоносители фактически потребляются.

Потребляемая мощность, ч/сут (кВт):

струйный насос	5 (2000)
холодильник циркулята сепаратора	8 (45)
конденсатор	5 (207)
насос откачки конденсата	5 (6)

насос откачки некондиционного продукта	6 (8)
насос подачи воды охлаждения коксовых камер	6 (69)
насос откачки отстоявшейся воды	4 (19)
компрессор отходящего газа	5 (в среднем 100)
мостовой грейферный кран	7 (200)
подъемник	... (10)
освещение и контрольно-измерительные приборы	... (25)
Расход пара, ч/сут (фунт/ч):	
из коксовых камер в колонну фракционирования	1 (10 000)
из коксовых камер в сепаратор продувочных газов	1 (20 000)
сепаратор продувочных газов	8 (750)
охладитель циркулята сепаратора	8 (2000)
Расход воды охлаждения, ч/сут (галлон/мин):	
струйный насос	5 (25)
Расход сжатого воздуха в н. у., ч/сут (фут <sup>3</sup> /мин)	
лебедка	5 (600)
двигатель привода вращения буровой штанги	5 (200)

### Меры по энергосбережению

Тенденция к повышению эффективности использования энергоносителей повлияла на конструкцию УЗК во многих отношениях так же, как и на другие технологические установки. Ниже дается краткий обзор методов повышения энергоэффективности.

**Предварительный подогрев воздуха горения для печей** получает всё большее распространение. Печи установок коксования не являются исключением. Они должны обеспечивать высокую температуру на входе, превышающую 260 °С, и для повышения эффективности использования топлива приходится вырабатывать пар. Предварительный подогрев питательной воды котла и выработка пара не смогли утвердить себя как экономически целесообразная альтернатива предварительному подогреву воздуха горения. Последний не только повышает эффективность использования топлива вплоть до 92% по сравнению с 87% для варианта с выработкой пара, но и снижает расход топлива, так как эффективность достигается не за счет выработки дополнительного тепла, как в случае генерации пара.

Проекты многих новых установок коксования предусматривают предварительный подогрев воздуха горения.

**Улучшенная рекуперация тепла колонны фракционирования.** Верхняя часть колонны фракционирования установки коксования (выше тарелки отбора ЛГ) обычно считалась слишком холодной для экономически целесообразной рекуперации теплоты. Однако при наличии большего экономического стимула для рекуперации низкотемпературного тепла этот подход следует пересмотреть.

В нескольких последних проектах тепло колонны фракционирования улавливается циркуляцией ЛГ. Теплота циркулирующего газойля может использоваться для выработки пара низкого давления, для предварительного подогрева технологических потоков и в ребойлерах низкотемпературных колонн установок улавливания легких фракций.

Рекуперация очень низкпотенциального тепла может осуществляться также применением системы циркуляции горячей воды, связанной с теплоцентралью НПЗ. Часть

рекуперированной при этом теплоты может использоваться для подогрева холодного воздуха, подаваемого в предварительный подогреватель.

## КАПИТАЛЬНЫЕ ЗАТРАТЫ

Капитальные затраты на некоторые технологические установки можно приблизительно оценить исходя из их пропускной способности. К УЗК это неприменимо, так как необходимо знать также количество кокса, полученного из данного типа сырья. Поэтому капитальные затраты на установки коксования лучше сопоставлять с такими параметрами, как количество тонн производимого кокса или баррелей перерабатываемого сырья за сутки.

Хотя капитальные затраты на УЗК можно точно определить только путем составления подробной сметы, при экономических расчетах часто бывает необходима предварительная приближенная оценка бюджетного типа. Такая оценка обычно дается с погрешностью  $\pm 30\%$ . В предварительных расчетах капитальные затраты на УЗК можно принимать лежащими в интервале от 45 000 до 95 000 долл. на одну короткую тонну суточной производительности по коксу. Оценка не включает затраты на установку улавливания легких фракций и основывается на следующих предположениях.

### *Общие*

Местоположение — регион побережья Мексиканского залива.

Временной период — II кв. 2002 г., затраты не учитывают будущий рост издержек.

Производится губчатый кокс.

Механическая обработка кокса — в амбаре с применением мостового крана.

Прокаливание не учитывается.

Участок строительства спланирован, и на нем нет надземных и подземных препятствий; несущая способность грунта от 3000 до 4000 фунт/фут<sup>2</sup> на глубине 4 фут (1,22 м) ниже нуля.

Обычные стандарты и технические условия проектирования.

Установка улавливания легких фракций не включается.

### *Исключения*

Стоимость земельного участка.

Налоги и страхование владельца.

Лицензии, разрешения, сборы и пошлины.

Запасные части.

Катализаторы и химреагенты.

Патентные отчисления за технологический процесс (для замедленного коксования обычно отсутствуют).

Пусковые затраты.

Банковский процент.

Затраты, связанные с повышением цен.

Вспомогательные сооружения и оборудование.

Перечень сокращений и табл. 12.2.17 выкидываем.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Oil Gas J.*, **79**, 43 (Jan. 5, 1981).
2. W. J. Rossi, B. S. Deighton, and A. J. MacDonald, *Hydrocarb. Process.*, **56**(5), 105 (1977).
3. S. B. Heck, Jr., "Process Design of a Modern Delayed Coker," American Petroleum Institute

- Midyear Meeting, New York, May 1972.
4. *Oil Gas J.*, **75**, 340 (August 1977).
  5. James H. Gary and Glenn E. Handwerk, *Petroleum Refining: Technology of Petroleum*, Marcel Dekker, New York, 1975.
  6. Frank Stolf, *Hydrocarb. Process.*, **59**(5), 101 (1980).
  7. R. DeBiase and J. D. Elliott, "Recent Trends in Delayed Coking," NPRA Annual Meeting, San Antonio, March 1982.
  8. *Oil Gas J.*, **92**, 51, 53 (Dec. 19, 1994).
  9. *Oil Gas J.*, **80**, 81, 130 (Mar. 22, 1982).
  10. W. L. Nelson, *Oil Gas J.*, **74**, 60 (May 24, 1976).
  11. Peter Fasullo, John Matson, and Tim Tarrillion, *Oil Gas J.*, **80**, 145 (Oct. 25, 1982), 76 (Nov. 1, 1982), 198 (Nov. 8, 1982).
  12. William F. Bland and Robert L. Davidson, *Petroleum Processing Handbook*, McGraw-Hill, New York, 1967.
  13. J. A. Bonilla, "Delayed Coking and Solvent Deasphalting: Options for Residue Upgrading," AIChE Meeting, Anaheim, Calif., June 1982.
  14. D. H. Stormont, *Oil Gas J.*, **67**, 75 (Mar. 17, 1969).
  15. Barend Alberts and Dick P. Zwartbol, *Oil Gas J.*, **77**, 137 (June 4, 1979).
  16. Virgil B. Guthrie, *Petroleum Products Handbook*, McGraw-Hill, New York, 1960.
  17. W. L. Nelson, *Petroleum Refining Engineering*, 4th ed., McGraw-Hill, New York, 1958.
  18. Robert C. Howell and Richard C. Kerr, *Hydrocarb. Process.*, **60**(3), 107 (1981).
  19. R. DeBiase, J. D. Elliott, D. I. Izhiman, and M. J. McGrath, "Alternate Conversion Schemes for Residual Feedstocks," AIChE Meeting, Houston, April 1981.
  20. John G. Sikonia, Frank Stolf, and LeRoi E. Hutchings, *Oil Gas J.*, **79**, 258 (Oct. 19, 1981).
- DeBiase, R., and J. D. Elliott: *Heat Eng.*, 53 (October–December 1981).
- : *Oil Gas J.*, **80**, 81 (Apr. 19, 1982).
- : *Hydrocarb. Process.*, **61**(5), 9 (1982).
- Heat. Eng.*, 46 (May–June 1967).
- Heat. Eng.*, 12 (January–March 1979).
- Hydrocarb. Process.*, **61**(9), 162 (1982).
- Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 3d ed., vol. 4, Wiley, New York, 1978.
- Nagy, R. L., R. G. Broeker, and R. L. Gamble: "Firing Delayed Coke in a Fluidized Bed Steam Generator," NPRA Annual Meeting, San Francisco, March 1983.
- Nelson, W. L.: *Oil Gas J.*, **72**, 70 (Jan. 14, 1974).
- : *Oil Gas J.*, **72**, 118 (Apr. 1, 1974).
- : *Oil Gas J.*, **76**, 71 (Oct. 9, 1978).
- Oil Gas J.*, **78**, 78 (Mar. 24, 1980).
- Oil Gas J.*, **80**, 134 (Dec. 27, 1982).
- Rose, K. E.: *Hydrocarb. Process.*, **50**(7), 85 (1971).
- Sikonia, John G., Frank Stolf, and LeRoi E. Hutchings: *Oil Gas J.*, **79**, 141 (Oct. 5, 1981).
- Zahnstecher, L. W., R. DeBiase, R. L. Godino, and A. A. Kutler: *Oil Gas J.*, **68**, 92 (Apr. 6, 1970).

## Глава 12.3

# ПРОЦЕСС ЛЕГКОГО КРЕКИНГА КОМПАНИЙ *FWI* И *UOP*

Кеннет М. Негин и Фред М. ван Тайн  
*Foster Wheeler USA Corporation*  
*Clinton, New Jersey*

### ВВЕДЕНИЕ

Легкий крекинг (висбрекинг) — прочно укоренившийся некаталитический термический процесс превращения атмосферных или вакуумных остатков в газ, бензиновые фракции, дистилляты и крекинг-остаток (котельное топливо). Висбрекинг уменьшает количество дистиллятных разбавителей, необходимых для соответствия техническим условиям на котельное топливо, в то же время снижая общий объем производимого котельного топлива.

Превращение остаточного сырья осуществляется его нагреванием в печи до высоких температур. Сырьё проходит через зону в змеевике печи или во внешней камере при температуре и давлении, способствующих получению целевых продуктов. Затем поток быстро охлаждают, чтобы остановить реакцию.

В современных условиях роста объемов переработки тяжелой нефти и повышения спроса на дистиллятные продукты висбрекинг предоставляет возможность экономичного превращения остаточного сырья в дополнительное количество газа и дистиллятных продуктов при одновременном снижении вязкости производимого котельного топлива. Висбрекинг может оказаться еще более привлекательным вариантом, если на предприятии имеется простаивающее оборудование, которое можно реконструировать под этот процесс.

При подготовке к переработке остаточного сырья в процессе висбрекинга обычно выделяют следующие задачи:

- уменьшение вязкости остатков, что снижает количество высококачественных дистиллятов, необходимых для производства котельного топлива, вязкость которого отвечает техническим условиям;
- превращение части остаточного сырья в дистиллятные продукты, в частности в сырьё для крекинга (для этого продукт установки висбрекинга пропускают через вакуумную колонну и получают вакуумный газойль);
- уменьшение выхода котельного топлива при одновременном снижении его температуры застывания и вязкости (это достигается включением в схему печи термического крекинга, разрушающей парафины сырья).

Прежде чем включить установку висбрекинга в схему НПЗ, необходимо определить конкретные цели, поскольку общую схему переработки можно менять, влияя на экономические показатели проекта.

### КОНСТРУКЦИИ С ПЕЧЬЮ-ЗМЕЕВИКОМ И РЕАКЦИОННОЙ КАМЕРОЙ

Промышленно применяются две разновидности процесса висбрекинга. Первый процесс, происходящий в змеевике, называется *печным*; его лицензируют компании *Foster*

*Wheeler* и *UOP*. В печном процессе превращение происходит при высокотемпературном крекинге в специальном реакционном («томильном») змеевике в печи. Так как превращение обусловлено главным образом температурой и временем пребывания, этот способ характеризуется как высокотемпературный кратковременный. *Foster Wheeler* успешно разработала множество печей висбрекинга такого типа.

Главное преимущество висбрекинга в печи — наличие двух зон подогрева. Печь такого типа обеспечивает высокую гибкость подвода тепла и дает возможность лучше контролировать подогреваемое сырьё. Удаление кокса из труб змеевиков осуществляется паровоздушным методом.

Печь висбрекинга конструкции *Foster Wheeler* дает стабильное котельное топливо. Это обстоятельство важно в случаях, когда нет большого выбора компонентов смешения топлива.

В альтернативном процессе с выносной *реакционной камерой (сокинг-секцией)* превращение частично происходит в печи. Но большей частью оно протекает и завершается в отдельной реакционной камере, где двухфазный поток в течение определенного времени выдерживается при повышенной температуре. Висбрекинг в реакционной камере характеризуется как низкотемпературный продолжительный. Процесс лицензируется компанией *Shell*. *Foster Wheeler* также разработала ряд установок висбрекинга такого типа.

Обеспечивая время выдержки, необходимое для завершения требуемых взаимодействий, реакционная камера позволяет эксплуатировать печь при более низкой температуре на выходе, благодаря чему снижается расход топлива. Тем не менее такая конструкция обладает рядом недостатков, главный из которых заключается в сложной процедуре очистки реакционной камеры и змеевиков печи от кокса. Хотя очищать установку с реакционной камерой требуется не так часто, как конструкцию печного висбрекинга, для ее очистки и удаления кокса нужно больше оборудования.

Обычный способ удаления кокса из реакционной камеры (применительно к реакторам замедленного коксования) — резка водой под высоким давлением. При этом образуются большие объемы смеси воды и кокса, которую необходимо удалить из камеры, отфильтровать и подготовить к повторному использованию. В отличие от УЗК, где выгрузка кокса осуществляется ежедневно, установки висбрекинга не оборудуются системами для обработки обогащенной коксом воды. На установках висбрекинга, очищаемых от кокса сравнительно редко, они себя не оправдывают.

Выход и качество продуктов процессов обоих типов при заданной жесткости условий практически одни и те же и не зависят от конструкции аппаратов установки висбрекинга.

## СЫРЬЁ

Обычным сырьем установок висбрекинга являются атмосферные и вакуумные остатки. Глубина их превращения в газ, бензиновые фракции и газойль составляет, в зависимости от жесткости условий и свойств сырья, от 10 до 50%. Поэтому висбрекинг снижает потребность в дистиллятных разбавителях для котельного топлива. Глубина превращения остатков в дистилляты и более легкие продукты обычно служит мерой жесткости условий процесса висбрекинга. Глубина превращения определяется как выход продуктов, выкипающих ниже 343 °С, для висбрекинга атмосферного остатка и ниже 482 °С — для вакуумного остатка.

Глубину превращения ограничивает ряд свойств сырья, таких как содержание асфальтенов, натрия и коксумость по Конрадсону (*CCR*). Глубина превращения сырья

с высоким содержанием асфальтенов ниже, чем с нормальным, хотя котельное топливо, отбираемое с низа колонны фракционирования установки висбрекинга, остается стабильным. Натрий, как и высокая  $CCR$ , может повышать скорость закоксовывания труб печи. Снижение содержания натрия до очень низких величин и снижение  $CCR$  продлевают цикл работы печи.

Изменения качества сырья влияют на глубину превращения, достигаемую при данной жесткости условий. Исследования ряда различных видов сырья висбрекинга на опытной установке показали, что для данного сырья при повышении жесткости условий вязкость остатка висбрекинга с температурой кипения выше  $400^{\circ}\text{F}$  ( $204^{\circ}\text{C}$ ) сначала снижается, а затем, при достижении определенного уровня жесткости, резко возрастает, что указывает на начало образования предшественников кокса.

Точка, в которой снижение вязкости сменяется резким ростом, зависит от сырья, но обычно совпадает с точкой, в которой выход газообразных продуктов  $C_3$  составляет в н. у. от 120 до 140 фут<sup>3</sup>/барр. сырья (от 20,2 до 23,6 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> сырья). Можно полагать, что точка перегиба скорости изменения вязкости определяет точку, после которой котельное топливо становится нестабильным. Нестабильность котельного топлива рассматривается в следующем разделе «Выход и свойства продуктов».

Была установлена зависимость между полученными данными. Это дает возможность прогнозировать точку перегиба (обратного хода) скорости изменения вязкости и использовать ее для обоснования проектных параметров переработки конкретного вида сырья во избежание образования нестабильного котельного топлива при максимальной глубине превращения.

На опытной установке были также проведены исследования зависимости длительности цикла работы печи от глубины превращения и качества сырья. На рис. 12.3.1 графически показано сокращение длительности цикла работы печи при увеличении глубины превращения. График построен для трех видов атмосферных остатков с различной

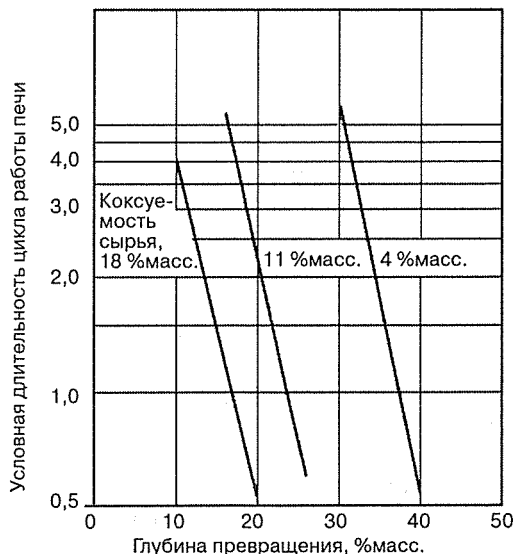
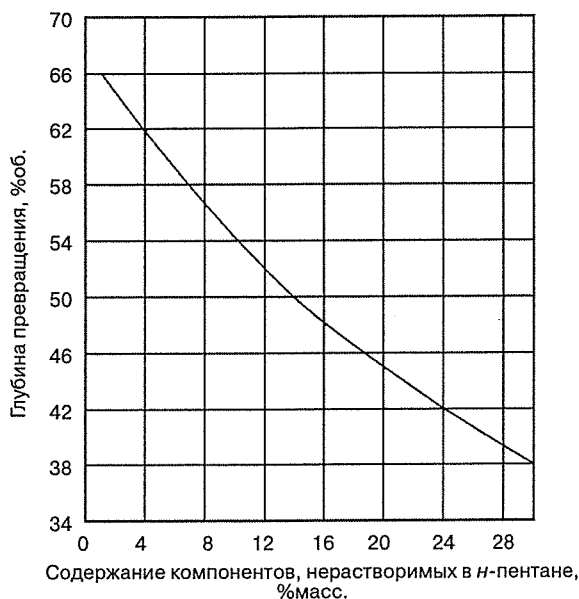


Рис. 12.3.1. Зависимость длительности цикла работы печи от глубины превращения при различном качестве сырья





**Рис. 12.3.2.** Восприимчивость к висбрекингу (объемная доля превращенных фракций с интервалом кипения выше 900 °F)

коксуемостью. Из рисунка видно, что при данной глубине превращения с ухудшением качества сырья (то есть с ростом *CCR*) скорость закоксовывания труб печи возрастает, что сокращает длительность цикла работы печи.

Было установлено, что восприимчивость к висбрекингу явным образом не связана с плотностью по шкале *API* — параметром, обычно фигурирующим в зависимостях для термического крекинга. Однако можно утверждать, что сырьё с низким содержанием компонентов, нерастворимых в *n*-пентане, и низкой температурой размягчения хорошо поддается висбрекингу, тогда как сырьё с более высокими значениями этих свойств реагирует хуже. На рис. 12.3.2 показано увеличение способности вакуумных остатков с температурой кипения выше 900 °F (482 °C) к превращению при снижении содержания в них компонентов, нерастворимых в *n*-пентане.

Остаточное сырьё с низкой температурой размягчения и низким содержанием нерастворимых в *n*-пентане компонентов содержит большую долю тяжелых дистиллятных, безасфальтеновых фракций. Именно эти фракции расщепляются до более низкокипящих и менее вязких продуктов, что и дает общее снижение вязкости. Асфальтены, которые как раз и нерастворимы в *n*-пентане, в условиях средней жесткости проходят через печь висбрекинга относительно непревращенными. В приведенной ниже таблице показано содержание в вакуумных остатках компонентов, нерастворимых в *n*-пентане, полученных из различных сортов сырой нефти.

Нефть, из которой получены вакуумные остатки	Содержание компонентов, нерастворимых в <i>n</i> -пентане, %масс.
Парафиновая	2–10
Смешанная	10–20
Нафтеновая	18–28

## ВЫХОД И СВОЙСТВА ПРОДУКТОВ

Главная забота при выборе жесткости рабочих условий процесса висбрекинга — стабильность продукта. Неверный выбор жесткости, или глубины превращения, может привести к разделению фаз котельного топлива даже после подмешивания дистиллятного разбавителя. Как говорилось выше, рост жесткости условий и глубины превращения поначалу ведет к снижению вязкости получаемого котельного топлива. Однако после достижения определенной точки, точные координаты которой определяются свойствами сырья, при дальнейшем повышении жесткости условий и, следовательно, глубины превращения стабильность котельного топлива снижается.

До недавнего времени стабильность котельного топлива измеряли по методике испытания нагревательных устройств Военно-морской лаборатории котлов и турбин (*NBTL*). Методика *NBTL* была общепринятым способом измерения стабильности котельных топлив. Однако в конце 1980-х гг. было выражено общее мнение, что методика *NBTL* недостаточно точно измеряет стабильность топлива, и поэтому в 1990 г. Американское общество по испытанию материалов (*ASTM*) перестало ее применять. Сейчас на НПЗ стабильность котельного топлива измеряют испытанием на фильтруемость в горячем состоянии.

Проблему может представлять также сера в получаемом котельном топливе. Остаток висбрекинга обычно содержит примерно на 0,5 % масс. больше серы, чем сырьё. Поэтому получение остаточного котельного топлива, отвечающего техническим условиям на содержание серы, иногда бывает затруднительным, и может потребоваться добавление в продукт низкосернистого дистиллятного разбавителя.

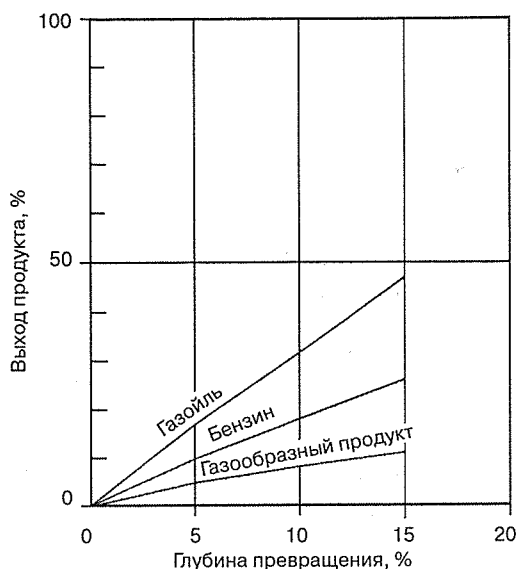
Для определения общей экономической целесообразности процесса висбрекинга важно правильно предсказать выход продуктов. Для этого *Foster Wheeler* применяет свои собственные зависимости, предназначенные для внутреннего пользования. Эти зависимости, основанные на данных опытных и промышленных установок, позволяют точно прогнозировать структуру выхода при целевой жесткости условий, в которых сохраняется стабильность котельного топлива. На рис. 12.3.3 представлена диаграмма зависимости выхода газообразных и дистиллятных продуктов установки висбрекинга от глубины превращения сырья.

Как видно из рисунка, при увеличении глубины превращения выход продуктов также растет. Однако увеличивать глубину превращения без риска получить нестабильный крекинг-остаток можно только до определенной величины. Следует также иметь в виду, что при высокой глубине превращения часть газойля подвергается дальнейшему крекингу и преобразуется в газ и бензиновые фракции. Это происходит в особенности тогда, когда большая глубина превращения достигается при повышенной температуре на выходе печи.

В табл. 12.3.1 представлены типичные свойства сырья и продуктов для случая переработки атмосферных и вакуумных остатков легкой аравийской нефти. Величины выхода указаны для однократного висбрекинга в условиях нормальной жесткости, при которых сохраняется стабильность остатка висбрекинга. Следует заметить, что при одной и той же глубине превращения результирующая структура выхода для вариантов процесса в печи и в реакционной камере практически одна и та же.

## РАБОЧИЕ ПАРАМЕТРЫ

Основными рабочими параметрами процесса висбрекинга являются температура, давление и время выдержки. Увеличение значения любого из этих трех параметров означает



**Рис. 12.3.3.** Типичная зависимость выхода газообразных и дистиллятных продуктов от глубины превращения

**Таблица 12.3.1.** Типичный выход и свойства продуктов висбрекинга

Свойства сырья	Атмосферный остаток легкой аравийской нефти				Вакуумный остаток легкой аравийской нефти			
Плотность, °API	15,9				7,1			
Плотность, кг/м³	960				1021			
CCR, %	8,5				20,3			
Сера, %масс.	2,95				4,0			
Вязкость, сСт:								
при 130 °F (54 °C)	150				30 000			
при 210 °F (99 °C)	25				900			
Ожидаемый выход и свойства	%масс.	Плотность, °API	Плотность, кг/м³	S, %масс.	% масс.	Плотность, °API	Плотность, кг/м³	S, %масс.
H <sub>2</sub> S	0,2				0,2			
C <sub>3</sub> -	2,0				1,5			
C <sub>4</sub>	0,9				0,7			
C <sub>5</sub> -330 °F (C <sub>5</sub> -166 °C)	7,9	57,8	748	0,54	6,0	57,8	748	0,6
330-600 °F (166-316 °C)	14,5	36,5	842	1,34	15,5*	33,3	859	1,7
> 600 °F (> 316 °C)	74,5	13,5	976	3,48	76,1**	3,5	1048	4,7
	100,0				100,0			

\* Для вакуумного остатка интервал кипения фракции 330-662°F (166-350°C).

\*\* Для вакуумного остатка граница кипения располагается выше 662 °F (350 °C).

увеличение общей жесткости условий. Параметры в некоторых пределах взаимозаменяемы, когда речь идет о получении определенной жесткости. При данной жесткости условий, измеряемой глубиной превращения, структура выхода и качество продуктов практически неизменны.

Прирост выхода дистиллятов и газообразных углеводородов может быть достигнут увеличением жесткости условий висбрекинга: например, повышением температуры на выходе из печи. Данная мера ведет к уменьшению объема добавок дистиллятных разбавителей, необходимых для приведения продукта в соответствие с техническими условиями. Однако повышение жесткости также вызывает расщепление тяжелых дистиллятов до легких компонентов. Тяжелые дистиллятные продукты придают растворимость асфальтовым компонентам, которые склонны отделяться и образовывать отложения кокса в трубах печи (то есть пептизируют их). Кроме того, проведение процесса в подобных условиях чревато преждевременными остановками и получением нестабильного котельного топлива.

## ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ ПРОЦЕССА

В данном разделе представлены схемы и описания трех вариантов процесса висбрекинга:

- 1) типичной установки висбрекинга (рис. 12.3.4);
- 2) типичной установки висбрекинга с колонной вакуумной разгонки (рис. 12.3.5);
- 3) комбинированной установки висбрекинга и термического крекинга (рис. 12.3.6).

Базовой является первая схема; остальные две представляют собой ее расширенные варианты. На рис. 12.3.7 показана установка висбрекинга, спроектированная и построенная в Испании компанией *Foster Wheeler*.

### Типичная установка висбрекинга

Если требуется снизить вязкость остаточных продуктов, с тем чтобы можно было уменьшить расход высококачественных дистиллятных разбавителей для получения остаточного котельного топлива промышленного качества, может применяться типичная установка висбрекинга (см. рис. 12.3.4).

Установка перерабатывает атмосферные или вакуумные остатки. В печи сырьё нагревается до температуры реакции. Реакция продолжается в реакционном змеевике печи до целевой глубины превращения. В змеевике печи подается водяной пар, чтобы поддержать требуемые минимальную скорость потока и время пребывания и подавить коксообразование в трубах. После выхода из этой зоны поток быстро охлаждают, чтобы остановить реакцию, и с целью разделения подают в испарительную секцию колонны фракционирования.

Жидкая фаза потока движется вниз в отгонную секцию колонны, где отпаривается водяным паром. Паровая фаза поднимается вверх в зону орошения, где промывается и охлаждается газойлем. Промытые пары поднимаются дальше. Газойль, отбираемый в виде бокового погона, направляется в отпарную колонну. Из холодильника он поступает в рециркуляционный контур в зону орошения, а также на охлаждение продуктов реакции на выходе из печи. Теплота рециркулирующего газойля может использоваться для подогрева колонны установки извлечения легких фракций, подогрева питательной воды котла и для выработки пара. Часть газойля, выходящего с низа отпарной колонны, смешивается с остатком висбрекинга, чтобы снизить вязкость последнего, а оставшая часть выводится с установки.

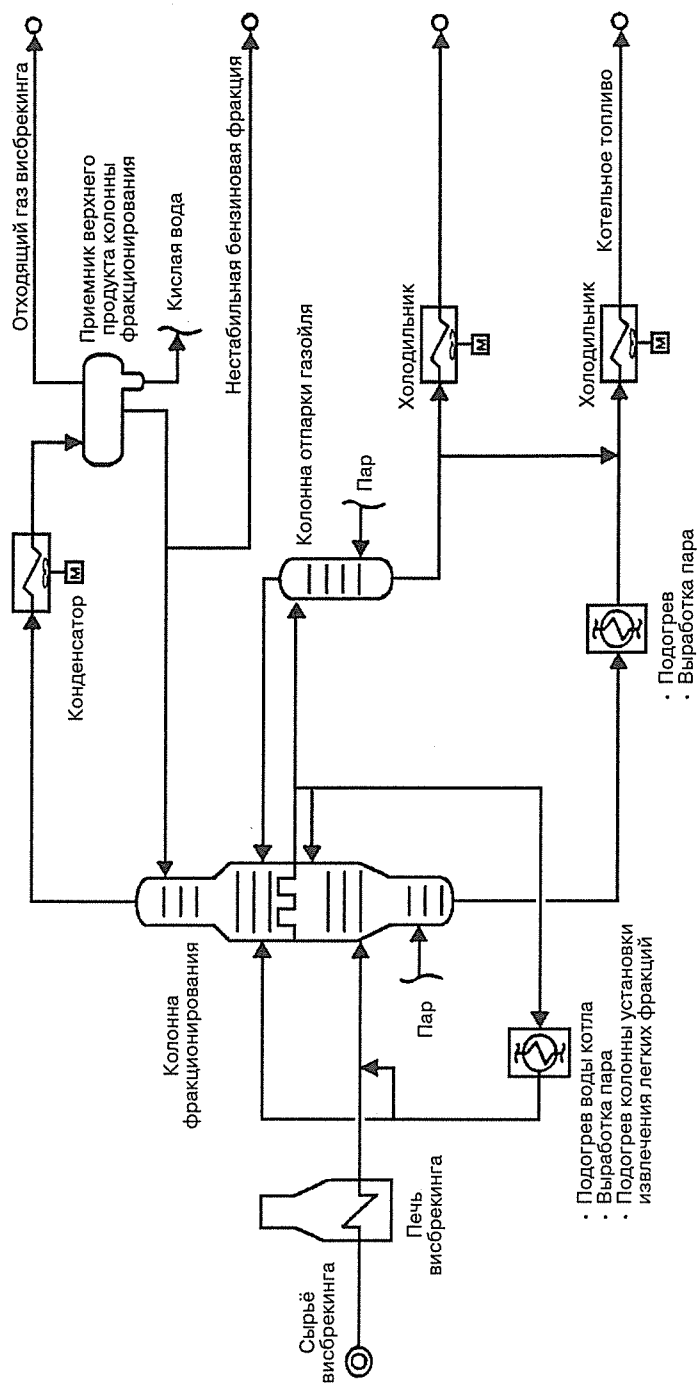


Рис. 12.3.4. Технологическая схема типичной установки висбрекинга (Foster Wheeler и UOP)

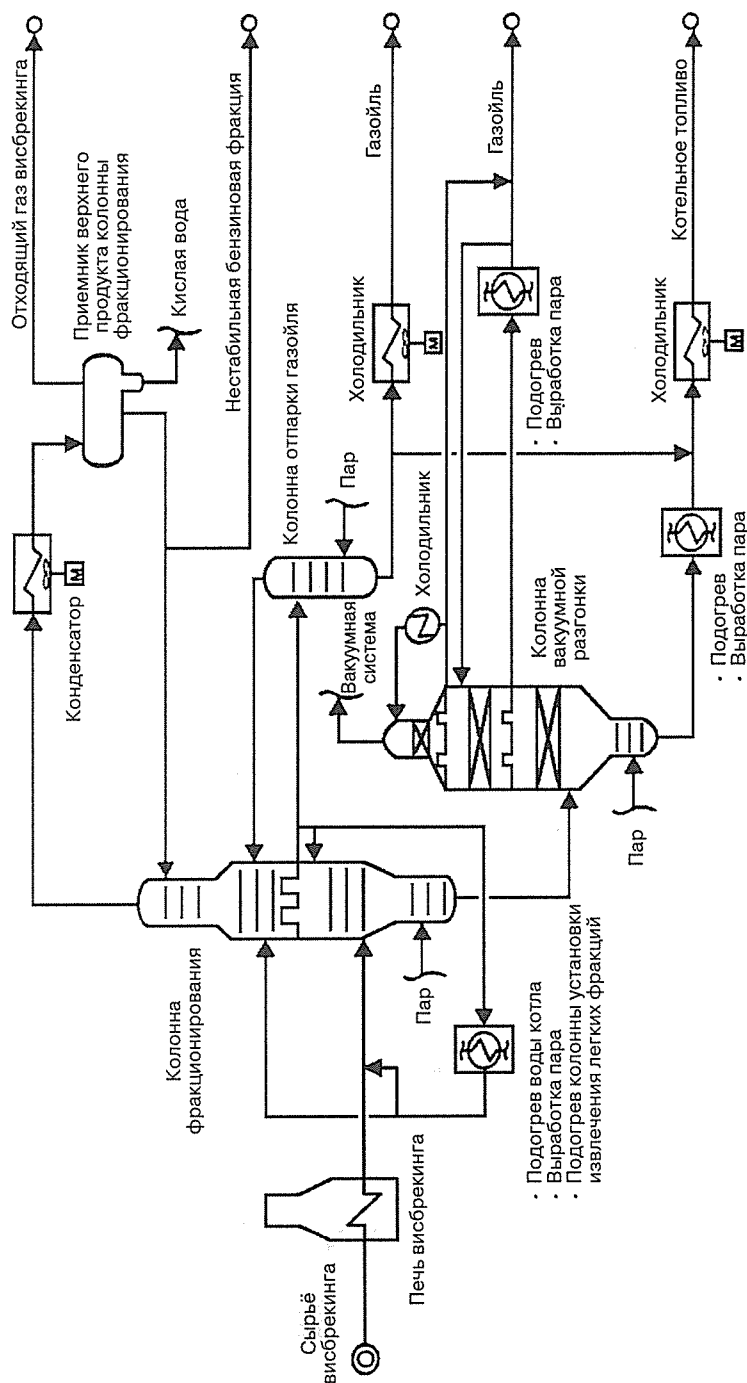
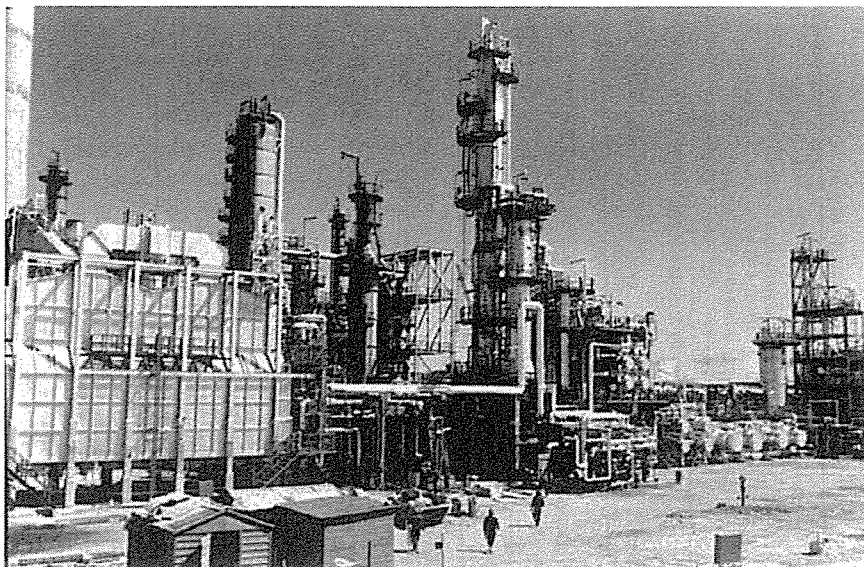


Рис. 12.3.5. Технологическая схема типичной установки висбрекинга с колонной вакуумной разгонки (Foster Wheeler и UOP)





**Рис. 12.3.7.** Установка висбрекинга, спроектированная и построенная в Испании компанией *Foster Wheeler*

Пары, выходящие с верха колонны фракционирования, частично конденсируются и поступают в приемник, откуда под контролируемым давлением подаются на установку извлечения легких фракций. Часть сконденсированной углеводородной жидкости (нестабильный бензин) используется для орошения верха колонны, а балансовое количество направляется в колонну стабилизации бензина. Кислая вода, отбираемая с низа приемника, выводится с установки.

### Установка висбрекинга с колонной вакуумной разгонки

Технологическая схема этого варианта аналогична предыдущей (см. рис. 12.3.5), за тем исключением, что нижний продукт колонны фракционирования направляется в вакуумную колонну, где извлекается дополнительное количество дистиллятных продуктов. Целесообразность этой схемы в том, что часть остаточного сырья преобразуется в сырьё для крекинга.

Нижний продукт колонны фракционирования потока висбрекинга поступает в секцию испарения вакуумной колонны. Жидкая фаза движется вниз, где отпаривается водяным паром. Паровая фаза поднимается вверх, проходя через промывную секцию, а затем частично конденсируется в дистиллятные продукты. Из вакуумной колонны отбираются два боковых погона. С нижней тарелки отбираются рециркулирующий и товарный ТГ. С верхней тарелки отбираются товарный ЛГ и флегма. Тяжелый и легкий товарные газойли смешиваются, образуя единый газойлевый продукт, часть которого расходуется на снижение вязкости котельного топлива (остатка висбрекинга), а остальная часть может использоваться как сырьё для FCC.

Пары с верха вакуумной колонны поступают в трехступенчатый пароструйный вакуумный эжектор. Сконденсированные пары и рабочий водяной пар собираются в конденсаторе-приемнике.



### Комбинированная установка висбрекинга и термического крекинга

Третья схема отличается от второй тем, что вакуумный газойль не выводится в виде продукта с установки, а направляется в печь термического крекинга (см. рис. 12.3.6), после чего вместе с потоком из печи висбрекинга подается в колонну фракционирования.

Печь термического крекинга включают в схему в тех случаях, когда требуется максимальное превращение легких дистиллятов либо экстремальное снижение температуры застывания котельного топлива. Продуктами являются смесь тяжелого остатка вакуумной перегонки и атмосферного газойля висбрекинга, а также широкая фракция дистиллятов. Экстремальное снижение температуры застывания требуется в случаях переработки сырья с высоким содержанием парафина. При полном превращении вакуумного газойля содержащиеся в нем парафины практически все разрушаются, что ведет к резкому снижению температуры застывания получаемого котельного топлива.

### ОХЛАЖДЕНИЕ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ

Для поддержания целевой глубины превращения необходимо путем быстрого охлаждения остановить реакцию на выходе печи. Быстрое охлаждение не только останавливает реакцию, но и предотвращает получение нестабильного остатка. В установках печного висбрекинга температура на выходе печи составляет, в зависимости от жесткости условий, от 850 до 910 °F (454–488 °C). Температура охлажденных продуктов зависит от условий орошения и типа применяемой охлаждающей среды. Условия орошения определяются необходимостью обеспечения минимальной скорости подачи промывной жидкости (в целях поддержания тарелки колонны фракционирования в смоченном состоянии) и предотвращения повышенного коксообразования над зоной испарения. Как правило, температура охлажденных продуктов в зоне испарения составляет от 730 до 800 °F (388–427 °C).

Охлаждение может осуществляться различными средами. Чаще всего для этой цели используют газойль, остаток колонны фракционирования или их сочетание, что рассматривается ниже. Выбор среды охлаждения необходимо сделать на самых ранних этапах проектирования. Принятое решение оказывает большое влияние на материально-тепловой баланс и размеры оборудования.

Для охлаждения продуктов реакции чаще всего применяют газойль. Охлаждение газойлем происходит в основном за счет испарения и поэтому требует меньшего количества охлаждающей среды для остановки реакции превращения, чем охлаждение остатком. Охлаждение газойлем способствует дополнительному перемешиванию и обеспечивает быстрое достижение теплового равновесия. Механизм охлаждения остатком использует только явную теплопередачу, а не скрытую, как в случае охлаждения газойлем.

При охлаждении газойлем загрязнение оборудования сведено к минимуму. Применение остатка для охлаждения открывает путь к загрязнению соединительных линий и колонны фракционирования. Кроме того, загрязнению подвергается сама линия подачи остатков для охлаждения. Однако при охлаждении газойлем возрастает парожидкостная нагрузка на зону испарения, промывную секцию и рециркуляционный контур, поэтому может потребоваться колонна большего диаметра, чем при охлаждении остатком.

Для достижения той же степени охлаждения остаток необходимо подавать с большей скоростью, чем газойль. Это объясняется тем, что, как уже говорилось выше, газойль охлаждает скрытой теплопередачей, а остаток — явной. Кроме того, при повышении доли остатка в охлаждающей среде возрастает необходимая скорость ее подачи, так как для такого же снижения энтальпии требуется большее количество остатка. Охлаждение

остатком ведет к увеличению перерабатываемого объема остатка колонны фракционирования, продукта и рециркулята.

Охлаждение остатком по сравнению с охлаждением газойлем дает возможность рекуперировать дополнительное количество более высокотемпературного тепла. При рекуперации теплоты рециркулирующий остаток отдает ее, охлаждаясь с 680 до 480 °F (с 360 до 249 °C), а газойль — с 620 до 480 °F (с 327 до 249 °C). Из-за увеличения объема остатка, проходящего через колонну, возрастает и объем его отпаривания, что увеличивает требуемую емкость конденсатора верхнего продукта колонны.

На некоторых установках висбрекинга, спроектированных *Foster Wheeler* и *UOP*, применяется комбинированное охлаждение остатком и газойлем. Было найдено, что комбинированное охлаждение существенно смещает рекуперацию тепла от выработки пара при охлаждении газойлем в сторону подогрева сырья. Такой способ использования отработанной теплоты предпочтительнее, так как уменьшаются размеры печи висбрекинга и снижается выработка пара.

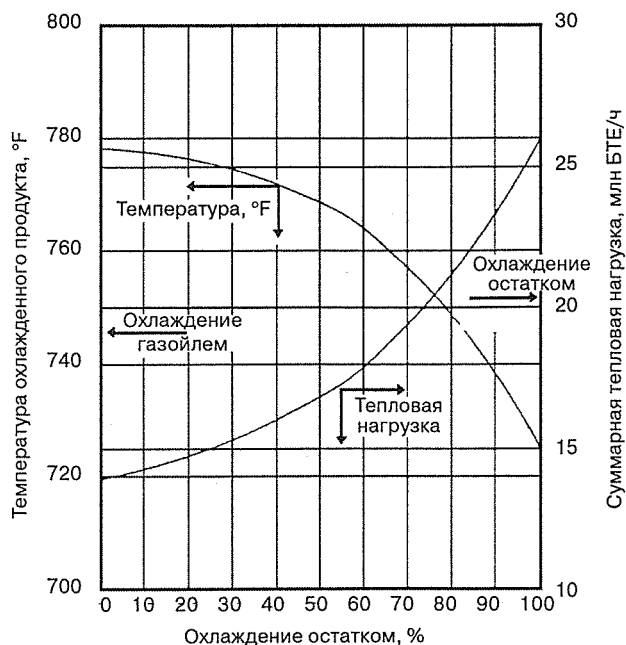
Комбинированная система охлаждения предпочтительнее, так как обеспечивает большую гибкость. Из-за дублирования теплового оборудования на линиях рециркуляции остатка и газойля она обходится дороже. Однако это имеет свои преимущества, так как при загрязнении линии рециркуляции остатка можно продолжать процесс висбрекинга, повышая долю газойля в охлаждающей среде: перепускные линии обходятся значительно дешевле, чем остановка процесса.

Комбинированным охлаждением потока продуктов из печи можно изменять температуру в зоне испарения колонны фракционирования. При висбрекинге температуру в этой зоне колонны в целях уменьшения потенциала коксообразования стараются поддерживать как можно более низкой. При фиксированном орошении колонны ее снижает увеличение доли остатка в охлаждающей среде. Изменением доли остатка можно изменять температуру в зоне испарения на 50 °F (28 °C). На рис. 12.3.8 показана зависимость температуры в зоне испарения, определяемая температурой охлажденного продукта, от доли охлаждения остатком. Показана также зависимость тепловой нагрузки от доли охлаждения остатком при фиксированном орошении колонны.

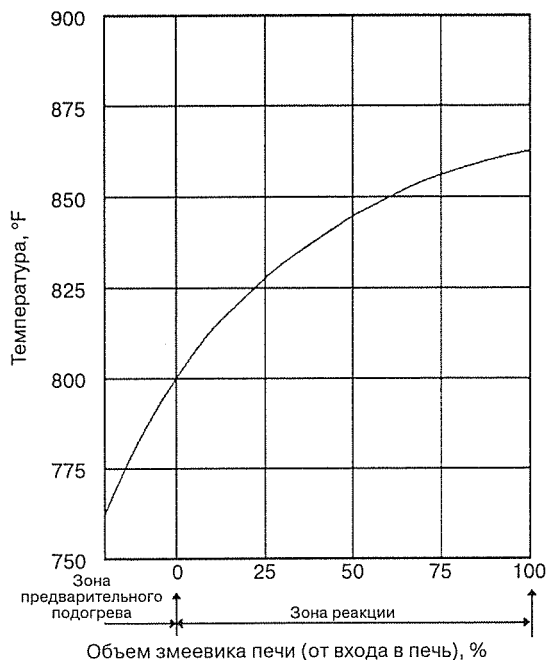
## КОНСТРУКЦИЯ ПЕЧИ ВИСБРЕКИНГА

Печь — центральная часть установки висбрекинга печного типа. Для своих установок висбрекинга *Foster Wheeler* выбирает печи с горизонтальными змеевиками, позволяющие обеспечить более равномерное нагревание по длине труб. Горизонтальные змеевики лучше всего подходят для создания наиболее симметричного потока в каждом проходе. Перегрев какого-либо прохода может привести к термическому разложению потока. Это, в свою очередь, чревато закоксовыванием прохода. Кроме того, горизонтальные змеевики оборудованы сливными системами и в них, в отличие от вертикальных змеевиков, не образуются жидкостные карманы.

Печи установок висбрекинга печного типа проектируются с двумя независимыми зонами подогрева. Первая зона — секция предварительного подогрева, в которой сырьё нагревается до температуры реакции, составляющей около 800 °F (427 °C). Вторая зона — реакционная, или томильная, секция, подвод тепла и время выдержки в которой подбираются так, чтобы обеспечить требуемую глубину превращения. Реакция продолжается до выхода потока из печи, после чего останавливается путем быстрого охлаждения. На рис. 12.3.9 показана кривая температуры в зонах предварительного подогрева и реакции. На рисунке температура на выходе печи равна 865 °F (463 °C); в действи-



**Рис. 12.3.8.** Параметры охлаждения: зависимость температуры охлажденного продукта и тепловой нагрузки от доли охлаждения остатком



**Рис. 12.3.9.** Кривая температуры потока в змеевике печи висбрекинга

тельности она может превышать 900 °F (482 °C), что зависит от требуемой жесткости условий.

На время пребывания в зоне реакции сильно влияет объем змеевика в этой зоне. Этот параметр прямо влияет на стоимость печи. При проектировании печей такого типа *Foster Wheeler* выбирает объем змеевика исходя из предыдущего опыта и эксплуатационных данных. На стадии эксплуатации время пребывания регулируется подводом тепла в реакционную зону, противодавлением на выходе и скоростью подачи пара.

Зона предварительного подогрева технологического змеевика и пароперегревательный змеевик печи висбрекинга обычно располагаются в конвективной секции печи. Паровой змеевик нужен для перегрева пара для отпарной колонны. Вырабатывать пар в конвективной секции обычно не требуется, так как он вырабатывается в теплообменниках контуров рециркуляции.

Технологический змеевик как в радиантной, так и в конвективной секциях печи изготавливают независимо от содержания серы в сырье, из хромомолибденовой стали с содержанием 9% Cr и 1% Mo, что объясняется повышенными температурами на выходе печи. Пароперегревательный змеевик обычно изготавливают из углеродистой стали.

В проектах *Foster Wheeler* и *UOP* расчетный перепад давлений в чистом змеевике составляет обычно около 300 фунт/дюйм<sup>2</sup> (20,7 бар), а в загрязненном — около 400 фунт/дюйм<sup>2</sup> (27,6 бар). Такой выбор определяется давлением остановки насоса подачи сырья при максимальном всасывании. Иногда для снижения необходимого перепада давлений на выходе из змеевика печи устанавливают перепускной клапан. *Foster Wheeler* и *UOP* отказались от такого способа, так как вход перепускного клапана быстро закоксовывается.

Минимальная загрузка печи висбрекинга обычно составляет 60% от проектной. В некоторых проектах заказчики устанавливают две печи, чтобы снизить нижний предел загрузки. Кроме того, это дает возможность очищать одну из печей от кокса, не останавливая установку. Вторая печь оправдывает себя на установках с большой пропускной способностью.

Печи висбрекинга могут работать на топливном газе, котельном топливе или висбрекинг-остатке. Последний вариант экономически привлекателен, так как установка обеспечивает себя топливом сама. Однако для полного сжигания такого остатка необходимы горелки соответствующей конструкции. Это топливо должно подаваться в горелки под высоким давлением и иметь низкую вязкость. Поэтому в такой топливной системе необходимо поддерживать более высокую температуру, чем в системе со сжиганием котельного топлива. Хотя отапливать печи висбрекинг-остатком и предпочтительнее, многие вынуждены использовать для этой цели топливный газ, чтобы не нарушать предельно допустимые нормы выбросов в окружающую среду.

## РАСХОД ЭНЕРГОНОСИТЕЛЕЙ

Ниже приводится расход энергоносителей типичной установки висбрекинга печного типа.

Электроэнергия, кВт/барр. сырья за раб. сут (кВт/(м <sup>3</sup> ·ч)	0,0358 (0,00938)
Топливо, 10 <sup>6</sup> БТЕ/барр. сырья ((кВт·ч)/м <sup>3</sup> )	0,1195 (220)
Пар промежуточного давления, фунт/барр. сырья (кг/м <sup>3</sup> )	6,4 (18,3)
Охлаждающая вода, галлон/барр. сырья (м <sup>3</sup> /м <sup>3</sup> )	71,0 (1,69)

## КАПИТАЛЬНЫЕ ЗАТРАТЫ

Капитальные затраты на установку висбрекинга печного типа без вакуумной колонны и секции извлечения легких фракций составляют 17 млн долл. для пропускной способности 10 000 барр. сырья за рабочие сутки (66,2 м<sup>3</sup>/ч) и 33 млн долл. для пропускной способности 40 000 барр./сут (265 м<sup>3</sup>/ч).

Приведенные величины представляют собой предварительные оценки с погрешностью  $\pm 30\%$  стоимости поставок и монтажа оборудования в пределах границ установки при условии немедленного монтажа. Они рассчитаны на II кв. 2002 г. и исходят из того, что установка находится на побережье Мексиканского залива. Предполагается, что строительный участок не содержит подземных и надземных препятствий. Исключены стоимость земельного участка, отчисления лицензиару процесса, налоги, пошлины, затраты на получение разрешений, на складские запасные части, на катализаторы, затраты, связанные с повышением цен, затраты на вспомогательные сооружения и оборудование, а также все расходы заказчика.

## ЛИТЕРАТУРА

- Allan, D., C. Martinez, C. Eng, and W. Barton, *Chemical Engineering Progress*, p. 85, January 1983.
- McKetta, J., and W. Cunningham, "Visbreaking Severity Limits," *Petroleum Processing Handbook*, Marcel Dekker, New York, 1992, p. 311.
- Rhoe, A., and C. de Blignieres, *Hydrocarbon Processing*, p. 131, January 1979.



## **Часть XIII**

# **ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ОКСИГЕНАТОВ**





# Глава 13.1

## ПРОЦЕССЫ ЭТЕРИФИКАЦИИ КОМПАНИИ *HÜLS*

Стив Крупа и Джилл Мейстер  
*UOP LLC*  
*Des Plaines, Illinois*

### ВВЕДЕНИЕ

В начале 1990-х гг. быстрее всего рос объем производства оксигенатов как компонентов смешения бензинов; большая часть этого роста приходилась на МТБЭ. Главными причинами такого роста считались экологические соображения и повышение октанового числа. В таких странах, как США, Корея и Тайвань, применение оксигенатов было предписано для улучшения полноты сгорания топлива. Программы поэтапного отказа от свинецсодержащих присадок, внедрение высококачественных средне- и высокооктановых бензинов и новые, более совершенные двигатели — все эти факторы способствовали постоянному росту спроса на бензины более высокого качества и необходимости повышения октанового числа компонентов смешения бензинов.

В конце 1990-х гг. по инициативе надзорных органов США был принят закон, предписывающий постепенное прекращение производства и применения МТБЭ с начала 2000-х гг. Принятие этого закона было вызвано многочисленными случаями загрязнения грунтовых вод МТБЭ. Главными причинами загрязнения являлись утечки из подземных хранилищ и трубопроводов, а также ограниченная биологическая разлагаемость МТБЭ. Порог вкусового ощущения МТБЭ у некоторых людей чрезвычайно низок и достигает 10 мг на тонну воды. После принятия этого закона в США строилось очень мало новых установок по производству эфира для автомобильных топлив. К началу 2002 г. многие производители прекратили производство МТБЭ и стали рассматривать альтернативные варианты потребления изобутена, чтобы использовать существующее оборудование установок МТБЭ (см. процесс *InAlk* компании *UOP*).

Нефтеперерабатывающие заводы являются крупным источником МТБЭ, равно как и других эфиров. В 1994 г. суммарная производительность установленных мощностей по производству МТБЭ превышала 129 000 барр./сут (5,57 млн т/г.), что составляло около 28% от мирового объема производства МТБЭ. Другие крупные источники МТБЭ — дегидрирование изобутана (см. главу 5.1) как побочного продукта производства окиси пропилена и установки крекинга бензиновых фракций  $C_4$ .

МТБЭ — не единственный, хотя и наиболее распространенный эфир, применяемый для приготовления бензинов. В качестве компонента бензина также используют *трет*-амилметилловый эфир (ТАМЭ), *этил-трет*-бутиловый эфир (ЭТБЭ) и диизопропиловый эфир (ДИПЭ). В табл. 13.1.1 приведены свойства эфиров, применяемых для приготовления бензина. Эти эфиры, кроме того что они являются источником оксигенатов в бензине, имеют высокие исследовательские и моторные октановые числа.

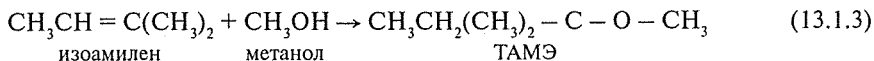
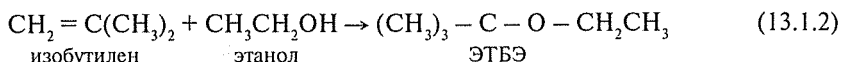
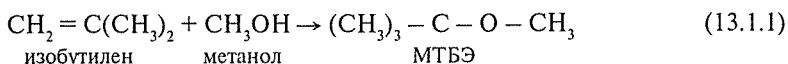
Как компоненты бензина эфиры предпочтительнее спиртов: они хуже растворяются в воде и имеют очень низкую упругость паров по Рейду.

Таблица 13.1.1. Нефтезаводские оксигенаты

Эфир	Октановое число			Упругость паров по Рейду		Кислород, %масс.
	ОЧи	ОЧм	Дорожное ((R + M)/2)	фунт/дюйм <sup>2</sup>	кг/см <sup>2</sup>	
МТБЭ	118	100	109	8–10	0,56–0,70	18,2
ДИПЭ	112	98	105	4–5	0,28–0,35	15,7
ТАМЭ	111	98	105	3–5	0,21–0,35	15,7
ЭТБЭ	117	102	110	3–5	0,21–0,35	15,7

## ПРОЦЕССЫ КОМПАНИИ *HÜLS* ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МТБЭ, ЭТБЭ И ТАМЭ

Процессы компании *Hüls* для получения МТБЭ, ТАМЭ, ЭТБЭ и третиамилэтилового эфира (ТАЭЭ), ранее совместно лицензировавшиеся *UOP* и *Hüls AG*, сейчас лицензируются исключительно *UOP* как часть ее технологии *Ethermax*. Этот процесс производит из нефтезаводского олефинового сырья эфиры для приготовления бензинов. В нем происходят, в зависимости от типа углеводородного сырья и спиртов, следующие реакции:



Реакции протекают в жидкой фазе в мягких условиях в присутствии твердого кислотного катализатора. Катализатором обычно выступает сульфированная ионообменная смола. Температура реакции поддерживается на низком уровне и регулируется в довольно широких пределах. Процесс может протекать и при повышенных температурах, но слишком высокие значения последних могут спровоцировать загрязнение катализатора полимерами. При температуре около 266 °F (130 °C) сульфированные ионообменные смолы становятся нестабильными. Низкий температурный интервал обеспечивает стабильность процесса и продлевает срок службы катализатора.

Реакция изоолефина со спиртом проводится при небольшом избытке последнего над стехиометрическим его количеством, требуемым для реакции всего изоолефина сырья. Проведение процесса при избытке спирта практически лишено недостатков, так как лишний спирт извлекается и возвращается в процесс. Он дает следующие преимущества:

- равновесие смещается в сторону образования эфира, что способствует высокой глубине превращения за проход;
- выход высокооктанового эфира достигает максимума, а выход низкооктановых олигомеров снижается до минимума;
- обеспечивается более эффективный и надежный контроль температуры процесса.

Если избытка спирта нет, возможна быстрая димеризация изоолефина с выделением тепла. Эта реакция резко повышает температуру смолы в слое, что ведет к его необратимому загрязнению; при экстремальном повышении температуры возможно и разложение катализатора.

В надлежащих условиях реакция этерификации почти на 100% селективна, за исключением минимальных побочных реакций, обусловленных некоторыми примесями в сырье. Содержащаяся в сырье вода приводит к появлению в товарном МТБЭ или ЭТБЭ эквивалентного количества третбутилового спирта (ТБС). Вода в изоамиленовом сырье дает третиамилвый спирт (ТАС) в ТАМЭ. В малых количествах эти побочные спирты несутсущественны. Нет нужды отделять их от продукта, так как они имеют высокие октановые числа и способны играть роль компонента бензина.

Установка *Huls* для получения МТБЭ, ТАМЭ или ЭТБЭ может иметь одно- или двух-ступенчатое исполнение. Соответствующие упрощенные схемы показаны на рис. 13.1.1 и 13.1.2. Двухступенчатая установка дает большую глубину превращения, но обходится дороже, чем одноступенчатая.

Из-за меньшей стоимости одноступенчатые установки *Huls* получили значительно большее распространение на НПЗ, чем двухступенчатые. Последние применяют лишь в тех случаях, когда нужен рафинат крайне высокой чистоты (как при производстве бутена-1) или когда рафинат возвращают в процесс. В табл. 13.1.2 показана типичная глубина превращения олефинов в одноступенчатой установке.

Таблица 13.1.2. Типичная глубина превращения олефинов в одноступенчатой установке

Олефиновое сырьё	МТБЭ	ТАМЭ	ЭТБЭ
Изобутилен, %	96–97	—	86–88
Изоамилен, %	—	65–70	—

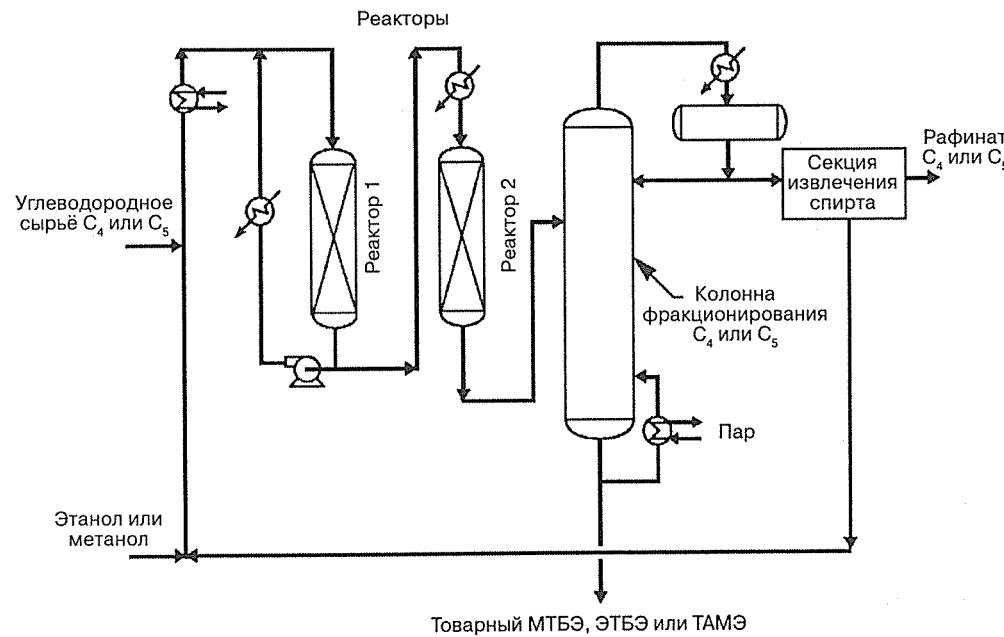


Рис. 13.1.1. Процесс компании *Huls* для получения МТБЭ, ЭТБЭ или ТАМЭ: одноступенчатая установка

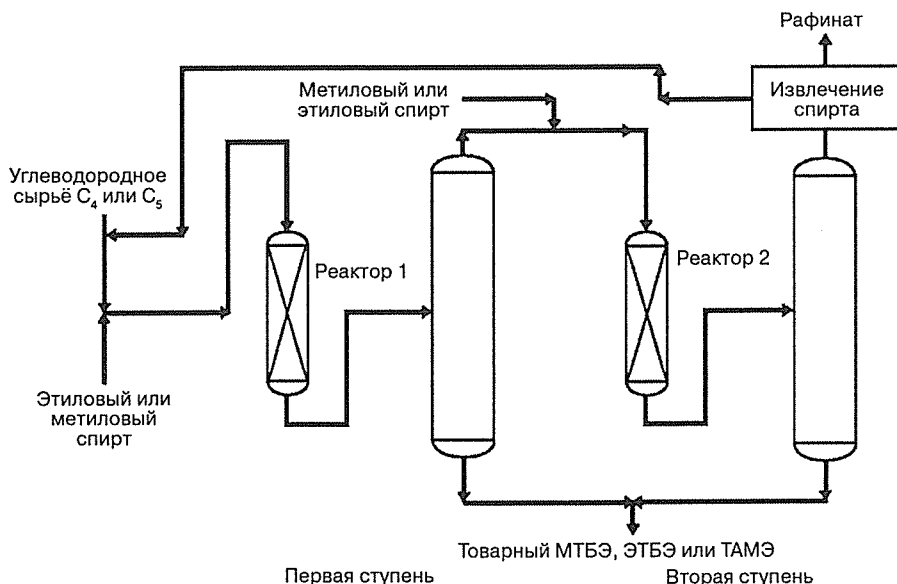


Рис. 13.1.2. Процесс компании *Hüls* для получения МТБЭ, ЭТБЭ или ТАМЭ: двухступенчатая установка

## ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА

При поступлении из установки *FCC* углеводородное сырьё должно быть подвергнуто мокрой очистке для удаления отравляющих катализатор азотистых оснований. Если сырьё поступает с установки пиролиза или *Oleflex*, такая очистка не нужна. В случае производства ТАМЭ необходимо также удалить диолефины на установке гидроочистки (см. главу 8.2). На рис. 13.1.1 показана упрощенная технологическая схема одноступенчатого процесса. Очищенное сырьё смешивается со свежим и рециркулирующим спиртом и подается в реакционную секцию. Последняя может быть представлена трубчатым реактором или, что характернее, двумя адиабатическими реакторами с рециркуляцией. Большая часть реакции происходит в первом реакторе. Второй реактор завершает превращение изоолефинов в эфир. Между реакторами необходимо охлаждение, чтобы максимально приблизиться к равновесию во втором реакторе.

Продукт, выходящий из реакционной секции, содержит в основном эфир, избыточный спирт (метанол или этанол) и непрореагировавшие углеводороды  $C_4$  либо  $C_5$ . Он подается в колонну фракционирования, с низа которой отбирается МТБЭ, ЭТБЭ или ТАМЭ высокой чистоты. С верха колонны отбираются непрореагировавший углеводород, называемый обычно *рафинатом*, и спирт. До выхода из установки рафинат подвергают мокрой очистке в целях удаления спирта. Образующаяся при мокрой очистке водно-спиртовая смесь фракционируется в секции извлечения спирта. Регенерированный спирт возвращают в реактор, а воду — в секцию мокрой очистки.

## ВЫХОД ПРОДУКТОВ

В табл. 13.1.3 приведены типичные цифры выхода оксигенатов при отдельной переработке фракций  $C_4$  и  $C_5$  олефинов *FCC* в одноступенчатой установке *Hüls*. Подразумевается, что сырьё для процесса ТАМЭ сначала гидрируется для насыщения диенов.

Таблица 13.1.3. Выход эфиров на одноступенчатых установках

	Процесс МТБЭ, барр./сут (т/г.)	Процесс ЭТБЭ, барр./сут (т/г.)	Процесс ТАМЭ, барр./сут (т/г.)
Всего углеводородного сырья	8437 (264 100)	8437 (264 100)	8971 (305 700)
Превращаемые компоненты сырья:			
углеводороды:			
<i>i</i> C <sub>4</sub>	1247 (39 600)	1247 (39 600)	—
<i>i</i> C <sub>5</sub>	—	—	2167 (76 500)
спирты:			
метанол	522 (22 000)	—	562 (23 700)
этанол	—	666 (28 100)	—
эфирный продукт:			
МТБЭ	1520 (60 000)	—	—
ЭТБЭ	—	1573 (62 000)	—
ТАМЭ	—	—	1825 (75 000)

## КАПИТАЛЬНЫЕ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ЗАТРАТЫ

Капитальные затраты на спроектированную *UOP* одноступенчатую установку *Höls* с производительностью 1520 барр./сут (60 000 т/г.) МТБЭ в пределах границ установки для условий региона побережья Мексиканского залива составляли в 1995 г. 8,2 млн долл.

В табл. 13.1.4 приведен расход энергоносителей для установок с производительностью 1520 барр./сут (60 000 т/г.) МТБЭ и 1825 барр./сут (75 000 т/г.) ТАМЭ. Более свежие данные по капитальным затратам и расходу энергоносителей см. в главе 13.2.

Таблица 13.1.4. Расход энергоносителей

Энергоноситель	МТБЭ	ТАМЭ
Электроэнергия, кВт·ч	129	160
Пар низкого давления, тыс. фунт/ч (т/ч)	15,8 (7,2)	26,4 (12,0)
Конденсат*, тыс. фунт/ч (т/ч)	15,8 (7,2)	26,4 (12,0)
Охлаждающая вода, галлон/мин (м³/ч)	282 (64)	278 (63)

\* Экспорт за границы установки.

## ОПЫТ ПРОМЫШЛЕННОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ

Всего в эксплуатацию введено 12 установок *Höls* для производства МТБЭ. Первая из них вступила в строй в г. Марл, Германия. Производительность установок составляет до 15 200 барр./сут (600 000 т/г.) МТБЭ. Эти установки охватывают полный спектр состава сырья, качества продукта, глубины превращения изобутилена и конечного предназначения производимого МТБЭ. В конце 1990-х и начале 2000-х гг. пять установок МТБЭ были реконструированы для перехода на производство ЭТБЭ.

## Глава 13.2

# ПРОЦЕСС *ETHERMAX* КОМПАНИИ *UOP* ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА МТБЭ, ЭТБЭ И ТАМЭ

Стив Крупа, Джилл Мейстер и Чарлз Любке

*UOP LLC*

*Des Plaines, Illinois*

### ВВЕДЕНИЕ

Процесс *Ethermax*, лицензируемый исключительно компанией *UOP*, применяется для производства МТБЭ, ТАМЭ и ЭТБЭ. Процесс сочетает в себе технологии этерификации в неподвижном слое компании *Hüls* и каталитической дистилляции *RWD* компании *Koch-Glitsch, Inc.* В комбинированной технологии преодолены ограничения равновесия реакции, присущие традиционному процессу этерификации в неподвижном слое.

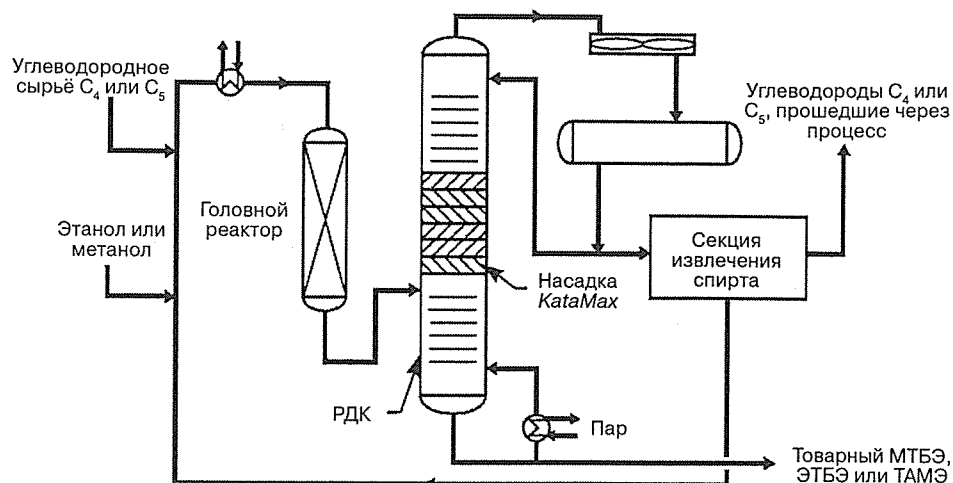
В процессе *Ethermax* третичные олефины — изобутилен и изоамилен — реагируют со спиртом в присутствии кислых смол, действующих как катализатор. Химия и условия процесса практически те же, что и в обычном процессе этерификации компании *Hüls* для производства МТБЭ (см. главу 13.1), за тем исключением, что для повышения суммарной глубины превращения применяется насадка *KataMax*.

Насадка *KataMax* — защищенный патентом уникальный контактор катализатора и жидкого сырья в дистилляционной колонне. Применение этой насадки в каталитической секции колонны позволяет преодолеть ограничения равновесия реакции путем непрерывного отделения образующегося эфира от непрореагировавших компонентов сырья. При дистилляции эфира равновесие в реакционной смеси нарушается. Фракционирование в присутствии катализатора способствует дополнительному превращению реагентов. Типичная глубина превращения изобутилена в МТБЭ и ЭТБЭ составляет соответственно 99 и 97%. Экономичным способом может быть достигнута глубина превращения изоамилена в ТАМЭ, доходящая до 94%. Такие показатели типичны для производства компонентов бензина. Проектируя установку для других целей, можно обеспечить практически любую глубину превращения. Например, если целью является получение 1-бутена, проектная глубина превращения изобутилена может составлять 99,9% и выше.

Гибкость процесса *Ethermax* открывает множество путей повышения содержания оксигенатов или октанового числа бензина. Существующие установки МТБЭ можно переоборудовать на производство ТАМЭ или ЭТБЭ. Модернизация до процесса *Ethermax* обещает увеличить пропускную способность или повысить глубину превращения в существующей установке. Модернизация увеличивает долю оксигенатов в паре смешения бензина, а сопутствующее повышение октанового числа создает резерв для оптимизации производства бензина в других процессах.

### ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА

Технологическая схема процесса *Ethermax* представлена на рис. 13.2.1. Большая часть реакции протекает в адиабатическом реакторе с неподвижным слоем. Продукт реактора поступает в реакционно-дистилляционную колонну (РДК), где эфиры отделяются от непрореагировавших компонентов сырья. С низа колонны отбирается товарный МТБЭ, ЭТБЭ или ТАМЭ. Непрореагировавшие компоненты поднимаются вверх и входят в каталитическую секцию колонны, где происходит их дополнительное превращение. Для

Рис. 13.2.1. Технологическая схема процесса *Ethermax*

преодоления ограничений равновесия реакции путем одновременного отделения образующегося эфира в каталитической секции колонны применена насадка *KataMax*.

Верхний продукт РДК направляется в секцию извлечения спирта (метанола или этанола). В противоточной экстракционной колонне вода отделяет спирт от углеводородов, а от воды он отделяется путем дистилляции. Регенерированный спирт возвращается в реактор. Углеводородный рафинат  $C_4$  (а иногда и  $C_3$ ) обычно направляется на установку алкилирования. Рафинат  $C_5$  может прямо использоваться как компонент смешения бензина, если требования к упругости паров бензина по Рейду позволяют делать это.

## ВЫХОД ПРОДУКТОВ

В табл. 13.2.1 приведены типичные цифры выхода оксигенатов при отдельной переработке фракций  $C_4$  и  $C_5$  олефинов *FCC* в процессе *Ethermax*. Предполагается, что сырьё для процесса ТАМЭ сначала гидрируется для насыщения диенов.

Таблица 13.2.1. Выход оксигенатов в процессе *Ethermax*

	Производство МТБЭ, барр./сут (т/г.)	Производство ТАМЭ, барр./сут (т/г.)
Всего углеводородного сырья	5632 (174 800)	5960 (200 600)
Превращаемые компоненты сырья:		
углеводороды:		
$iC_4$	1052 (33 000)	—
$iC_5$	—	1688 (61 000)
спирты:		
метанол	436 (18 200)	515 (21 500)
Эфирный продукт:		
МТБЭ	1279 (50 000)	—
ТАМЭ	—	1729 (70 000)

## ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ И КАПИТАЛЬНЫЕ ЗАТРАТЫ

В табл. 13.2.2 приведен расход энергоносителей для установки *Ethermax*, производящей 1279 барр./сут (50 000 т/г.) МТБЭ или 1729 барр./сут (70 000 т/г.) ТАМЭ. Соответствующие капитальные затраты в пределах границ установки (включая установку селективного гидрирования в случае ТАМЭ) для условий региона побережья Мексиканского залива составляют по ценам 2002 г. соответственно 8 и 11,5 млн долл.

**Таблица 13.2.2.** Расход энергоносителей в установке *Ethermax*, производящей МТБЭ и ТАМЭ (во втором случае — с учетом процесса избирательного гидрирования)

Энергоносители	МТБЭ	ТАМЭ
Электроэнергия, кВт·ч	177	277
Пар, тыс. фунт/ч (т/ч):		
низкого давления	—	6,0 (2,7)
промежуточного давления	17,4 (7,9)	24,5 (11,1)
Конденсат*, тыс. фунт/ч (т/ч)	17,4 (7,9)	30,5 (13,8)
Охлаждающая вода, галлон/мин (м³/ч)	227 (52)	524 (119)
Топливный газ*, млн БТЕ/ч (млн ккал/ч)	—	1,5 (0,4)

\* Экспорт за пределы границ установки.

## ОПЫТ ПРОМЫШЛЕННОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ

Первая установка *Ethermax* была пущена в марте 1992 г. на заводе компании *Hüls AG* в г. Марл, Германия. К 2002 г. в строй было введено еще 10 установок. Они перерабатывают широкий ассортимент сырья, поступающего с установок *FCC*, пиролиза и дегидрирования. Показатели работы всех установок превышают заявленные. К настоящему времени<sup>1</sup> лицензировано еще 11 установок *Ethermax*. Общая производительность всех этих установок превышает 200 000 барр./сут (7925 т/г.) эфира.

Промышленное применение установки усовершенствованной конструкции с насадкой *KataMax* было начато в 1996 г. Новая конструкция еще больше повышает и без того высокую емкость насадки *KataMax*, сохраняя низкий перепад давлений и высокие скорости массопереноса.

<sup>1</sup> На 2003 г. — Примеч. отв. ред.



# Глава 13.3

## ПРОЦЕССЫ ИЗОМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ КОМПАНИИ UOP

Стив Крупа  
UOP LLC  
Des Plaines, Illinois

### ВВЕДЕНИЕ

UOP разработала катализаторы и технологию изомеризации олефинов прежде всего для применения в комплексе по производству топливных эфиров — МТБЭ и ТАМЭ. Эти эфиры являются продуктами реакции изоолефинов, между тем как *n*-олефины не активны в реакциях этерификации. Изомеризация существенно увеличивает производство эфиров, так как сырьё обычно содержит больше *n*-олефинов, чем изоолефинов.

Процессы изомеризации олефинов (хотя они здесь представлены как часть комплекса по производству эфиров) могут использоваться в любых других целях, когда требуется или желательно превращение *n*-олефинов в разветвленные.

Идея скелетной изомеризации *n*-олефинов не нова. В течение 1960-х гг. ведущие специалисты UOP работали над катализаторами на основе хлорированного оксида алюминия. Однако эти применявшиеся прежде каталитические системы были малопривлекательны, так как имели низкую стабильность и селективность. Растущий спрос на оксигенаты привел к увеличению потребности в изобутилене и изоамилене, применяемых для производства эфиров. В 1989 г. UOP начала активный поиск катализатора скелетной изомеризации олефинов. Время начала поисков удачно совпало с появлением ряда новых каталитических материалов. Вопрос заключался в том, чтобы разработать катализатор с высокой селективностью и стабильностью. Используя свой уникальный опыт разработки новых каталитических материалов, UOP создала фирменный катализатор для скелетной изомеризации нормальных легких олефинов. После дальнейшего усовершенствования была успешно получена пробная партия катализатора для испытания на опытной установке.

### ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА *PENTESOM*

Процесс *Pentesom* компании UOP изомеризует *n*-олефины  $C_5$  до изоамиленов для последующего превращения в ТАМЭ. Интеграция в процесс установки этерификации, например *Ethermax* (см. главу 13.2), делает выход ТАМЭ из олефинов  $C_5$  FCC максимально возможным. Так, при большой глубине превращения эта интеграция способна обеспечить почти 70%-ное увеличение выхода ТАМЭ из продукта FCC по сравнению с автономно работающей установкой *Ethermax*. Комплекс *Pentesom-Ethermax* перерабатывает более 80% олефинов  $C_5$  типичного сырья, поступающего с установки FCC, в то время как установка *Ethermax* сама по себе превращает в эфиры лишь около 50% олефинов сырья.

Проведенный UOP анализ показал, что в большинстве случаев предпочтительнее пропускать сырьё через установку *Pentesom* однократно, добавив после нее вторую установку *Ethermax*, чем возвращать продукт *Pentesom* в одну и ту же установку *Ethermax*. Блок-схема такой переработки показана на рис. 13.3.1.

Главное преимущество такой схемы — экономия энергоносителей. Продукт установки FCC вместе с олефинами  $C_5$  содержит значительное количество насыщенных инерт-

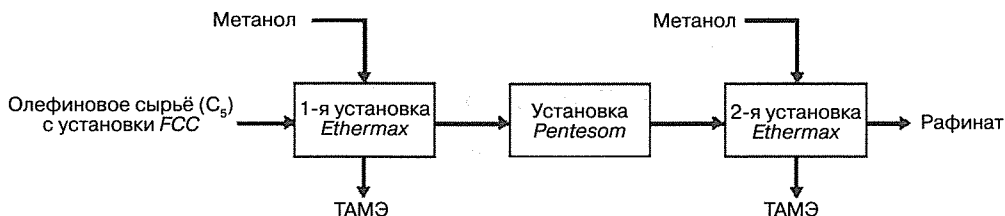


Рис. 13.3.1. Схема переработки олефинов  $C_5$  FCC

ных компонентов  $C_5$ . Когда комплекс *Ethermax-Pentesom* работает в режиме рециркуляции, накопление *n*-парафинов приводит к непроизводительной трате энергоносителей и пропускной способности. Нормальные парафины приходится удалять путем частичного отбора из рециркуляционной линии, что опять-таки означает исключение части *n*-пентенов из процесса производства ТАМЭ. Работа по схеме с однократным проходом снимает эти проблемы.

### Технологическая схема процесса *Pentesom*

Схема процесса *Pentesom* включает в себя реактор, содержащий неподвижный слой высокоактивного катализатора на основе молекулярных сит (рис. 13.3.2). Продукт *Ethermax* проходит через пламенный подогреватель и смешивается с рециркулирующим и добавочным водородом, после чего поступает в реактор *Pentesom*. Эфлюент реактора охлаждается и конденсируется, а затем направляется в сепаратор. Верхний продукт сепаратора, обогащенный водородом, компримируется и возвращается в реактор *Pentesom*. В рециркулирующий поток вводится небольшое количество добавочного водорода. Нижний продукт сепаратора направляется в отгонную колонну. Нижний продукт отгонной колонны подается во вторую установку *Ethermax* для получения дополнительного количества ТАМЭ.

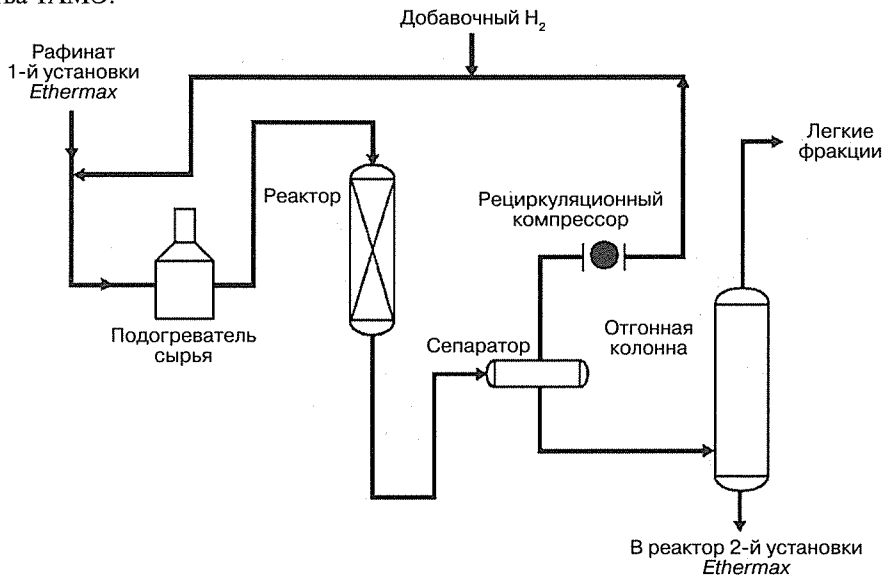


Рис. 13.3.2. Процесс *Pentesom* компании UOP

Для процесса *Pentetosom* не нужна никакая предварительная обработка сырья кроме той, что требуется для установки *Ethermax*. Цикл работы катализатора между регенерациями составляет 1 год. Регенерация обычно осуществляется на месте с использованием имеющегося технологического оборудования и не требует наличия каких-либо дополнительных технических средств.

## ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА BUTESOM

*Butesom* — процесс компании UOP для изомеризации олефинов  $C_4$ . Нормальные бутены изомеризируются до изобутилена, который затем можно преобразовать в МТБЭ. Установка *Butesom* работает в режиме рециркуляции с установкой этерификации *Ethermax* (см. главу 13.2), производящей МТБЭ.

Комплекс *Butesom-Ethermax* рассчитан на переработку сырья, обогащенного олефинами  $C_4$  и содержащего мало парафинов. Такое сырьё поступает обычно с установок пиролиза бензиновых фракций. Рафинат установки *Ethermax*, перерабатывающей это сырьё, представляет собой сравнительно малоценный продукт, так как других процессов превращения нет. Глубина превращения олефинов в МТБЭ, как правило, не превышает 30%. Комплекс *Butesom-Ethermax* позволяет увеличить ее до 80%.

Сырьё, поступающее с установки FCC, содержит много насыщенных углеводородов  $C_4$ , что нежелательно для установки *Butesom*. Главная причина большей эффективности процесса *Butesom* на высокоолефинистом сырьё — это то, что в нормальных рабочих условиях равновесие реакции ограничивает глубину превращения *n*-бутена в изобутилен величинами от 40 до 50%. Для достижения общей глубины превращения, превышающей равновесную, используется рециркуляция. Однако из-за высокой концентрации парафинов в сырьё, поступающем с установки FCC, приходится удалять их путем частичного отбора из рециркуляционной линии. Вместе с парафинами удаляется и значительное количество бутена, который мог бы быть превращен в МТБЭ.

### Технологическая схема процесса Butesom

Упрощенная схема процесса *Butesom* показана на рис. 13.3.3. Установка имеет два циклически переключаемых реактора с неподвижным слоем катализатора на молекулярных ситах. Продукт установки *Ethermax* проходит через теплообменник и подогреватель, а затем поступает в один из двух реакторов *Butesom*. Реакторы работают попеременно в циклическом режиме: пока один работает, другой находится в цикле регенерации. Продукт реактора проходит через теплообменник, отдавая тепло сырью, охлаждается и затем поступает в секцию компримирования, где конденсируется. Жидкость возвращается в установку *Ethermax* для превращения в МТБЭ. Небольшое количество легких фракций, производимых в процессе *Butesom*, удаляется в установке *Ethermax*.

### Секция регенерации

Катализаторы процесса скелетной каталитической изомеризации  $C_4$  в отличие от  $C_5$  имеют ограниченную стабильность и требуют частой регенерации. В течение цикла происходит нарастание кокса на катализаторе. Если процесс продолжать достаточно долго без регенерации, отложение кокса постепенно вызывает ухудшение промотирующей способности катализатора. Поэтому этап регенерации играет важную роль для экономики процесса. В процессе *Butesom* предусмотрена простая, малозатратная система регенерации. Регенерация заключается в выжигании кокса с катализатора. Так как выжигание

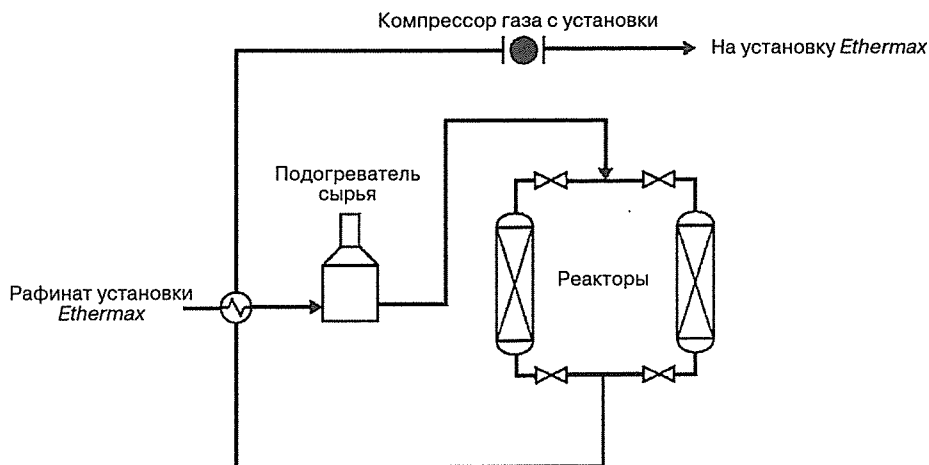


Рис. 13.3.3. Схема процесса *Butesom* компании *UOP*

проходит в реакторе, уменьшается потребность в регенерационном оборудовании. Соответственно, исключаются соединительные трубопроводы, запорная арматура и затраты на обслуживание, связанные с перемещением катализатора.

Регенерация осуществляется в следующей последовательности:

- 1) отключение реактора;
- 2) удаление продуктов и продувка реактора азотом;
- 3) выжигание кокса;
- 4) опорожнение и продувка реактора азотом;
- 5) реактор готов к переключению и работе.

Удаление продуктов и продувка осуществляются общим одноступенчатым пароструйным эжектором. Конструкция установки такова, что в удалении продуктов и продувке участвует только сам реактор, что сводит к минимуму объем продувочного газа. Выжигание кокса — единственная операция, необходимая для восстановления активности катализатора; обработка промоторами или специальными активаторами не требуется. Выжигание кокса регулируется подачей кислорода и температурой в зоне горения. В качестве источника кислорода используется технический воздух. Дорогостоящие осушители и специальные энергоносители не нужны.

## ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ

Комбинированный процесс *Pentesom-Ethermax* дает примерно в 1,7 раза больший выход ТАМЭ, чем автономно работающая установка *Ethermax*. Капитальные затраты на комплекс *Ethermax-Pentesom-Ethermax*, сооруженный в 1995 г. на побережье Мексиканского залива и производящий 2500 барр./сут (103 000 т/г.) ТАМЭ из сырья, поступающего с установки *FCC*, составляют около 21 млн долл.

Комплекс *Butesom-Ethermax*, перерабатывающий сырьё, поступающее от установки *FCC*, может производить примерно в 1,7 раза больше МТБЭ, чем автономно работающая установка *Ethermax*. Капитальные затраты на комплекс, сооруженный в 1995 г. на побережье Мексиканского залива и производящий 2200 барр./сут (86,8 000 т/г.) ТАМЭ, составляют 23 млн долл.

## ОПЫТ ПРОМЫШЛЕННОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ

Процессы *Butesom* и *Pentesom* лицензируются для промышленного применения. Каталитические системы процессов *Pentesom* и *Butesom* разрабатывались почти 5 лет. На опытной установке были проведены исследования параметров процесса и изучение влияния примесей в сырье. Катализатор был испытан в промышленных условиях и многократно подвергался регенерации. Пробная промышленная эксплуатация увенчалась успехом. Оборудование и рабочие условия процессов *Butesom* и *Pentesom* вполне укладываются в типичные рамки технических возможностей НПЗ. Проекты установок *Butesom* и *Pentesom* опираются на опыт, полученный при пробной эксплуатации, а также на более чем 80-летний опыт промышленного внедрения процессов нефтепереработки.

## Глава 13.4

### ПРОЦЕСС *ОХУПРО*

Стив Крупа, Ларри Ричардсон и Джилл Мейстер  
*UOP LLC*  
*Des Plaines, Illinois*

#### ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА

Процесс *Охупро* компании *UOP* — уникальный, малозатратный каталитический нефтезаводской процесс для производства ДИПЭ из пропилена и воды. Получаемый эфир имеет высокое октановое число, низкую упругость паров по Рейду и хорошо подходит для применения в качестве компонента смешения бензинов.

Процесс *Охупро* специально рассчитан на переработку пропилена, получаемого с внутривзаводской установки *FCC*. После обработки на аминной установке и процессом *Meroh* пропилен *FCC* подается вместе с водой в установку *Охупро*. Пропилен и вода преобразуются в ДИПЭ с селективностью, превышающей 98 %масс. Продукт *Охупро* имеет чистоту, превышающую 98 %масс., и по исследовательскому и моторному октановым числам сравним с другими эфирами — МТБЭ и ТАМЭ.

По октановому числу продукта процесс *Охупро* демонстрирует явное преимущество над процессами каталитической полимеризации и алкилирования пропилена. ДИПЭ, производимый процессом *Охупро*, имеет исследовательское и моторное октановые числа, равные соответственно 112 и 98, тогда как для продуктов алкилирования  $C_3$  они равны соответственно 90 и 89, а для бензина каталитической полимеризации — 93 и 82. Высокое октановое число продукта и практически 100%-ное превращение дают процессу *Охупро* неоспоримое преимущество по сравнению с другими вариантами переработки углеводородов  $C_3$ .

#### ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ПРОЦЕССА

Упрощенная технологическая схема процесса *Охупро* показана на рис. 13.4.1. Смешанная пропан-пропиленовая фракция  $C_3$  установки *FCC* после обработки на аминной установке и процессом *Meroh* поступает на установку *Охупро* и смешивается с добавочной и технологической водой, рециркулирующим пропиленом и изопропиловым спиртом. Смесь перерабатывается в реакторе нисходящим потоком с неподвижным слоем катализатора. Продукт реактора направляется в колонну фракционирования, в которой отделяются пропан и легкие фракции. Товарный пропан по содержанию пропилена (менее 5 %масс.) отвечает типичным техническим условиям на СНГ. Продукт фракционирования поступает в колонну, где разделяются вода, изопропиловый спирт и ДИПЭ. Спирт и вода для увеличения выхода ДИПЭ возвращаются в реактор. Чистота товарного ДИПЭ превышает 98 %масс.

#### ВЫХОД ПРОДУКТОВ

В табл. 13.4.1 приведен выход продуктов в установке *Охупро*, рассчитанной на производство 2500 барр./сут (96 000 т/г) ДИПЭ. Сырьё — типичный продукт установки *FCC* после обработки на аминной установке и процессом *Meroh*. Типичные свойства ДИПЭ, производимого установкой *Охупро*, даны в табл. 13.4.2.

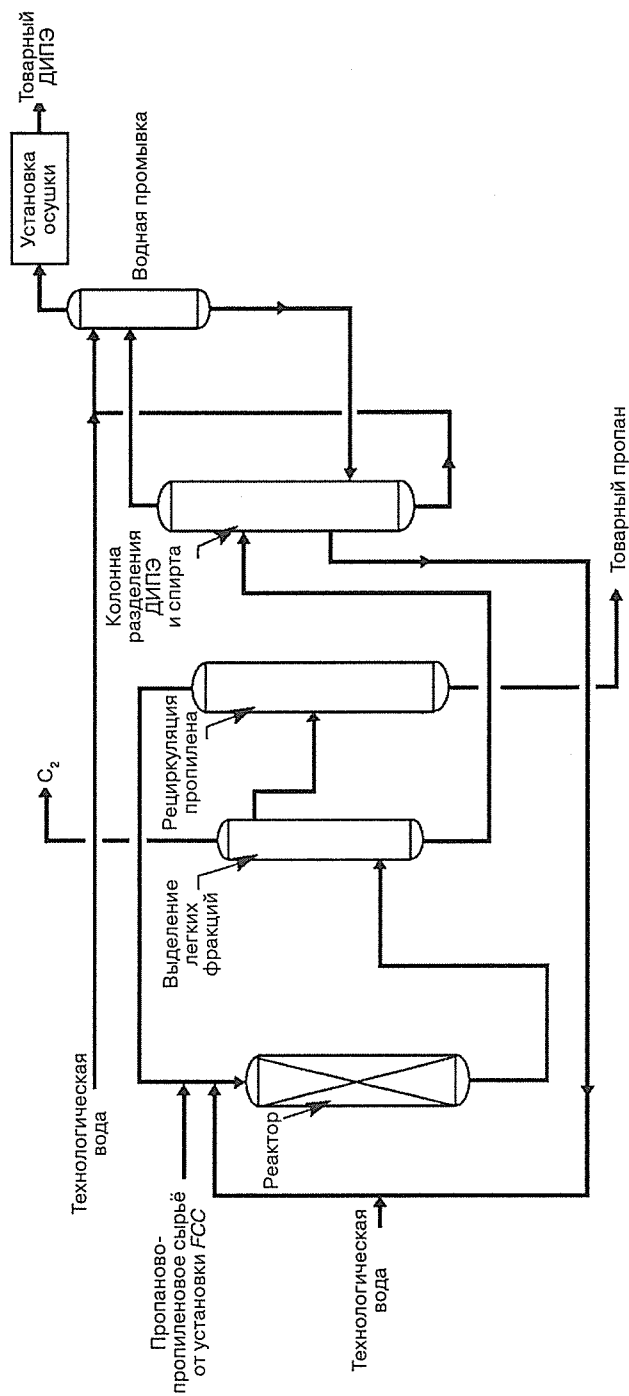
Рис. 13.4.1. Технологическая схема процесса *Oxupro*

Таблица 13.4.1. Выход продуктов в установке *Oxupro*

	барр./сут	кг/ч
Сырьё:		
пропилен	2918	10 050
пропан	1239	4100
вода	328	2170
Продукт:		
СНГ	1300	4310
ДИПЭ	2500	12 010

Таблица 13.4.2. Типичные свойства продукта установки *Oxupro*

Показатель	Значение
Удельный вес	0,73
ДИПЭ, %масс.	98
Вода, г/т	< 100
Изопропиловый спирт, %масс.	< 0,5
Углеводороды C <sub>6+</sub> , %масс.	< 2
Октановые числа:	
ОЧи	112
ОЧм	98

## КАПИТАЛЬНЫЕ ЗАТРАТЫ И РАСХОД ЭНЕРГОНОСИТЕЛЕЙ

Капитальные затраты на установку *Oxupro*, сооруженную в 2002 г. на побережье Мексиканского залива и производящую 2300 барр./сут (88 500 т/г.) ДИПЭ, составляют в пределах границ установки около 26 млн долл. Расход энергоносителей в такой установке приведен в табл. 13.4.3.

Таблица 13.4.3. Расход энергоносителей

Вид энергоносителя	Расход
Электроэнергия, кВт·ч	537
Пар, тыс. фунт/ч (т/ч):	
низкого давления	24,9 (11,3)
высокого давления	19,1 (8,7)
Охлаждающая вода, галлон/мин (м³/ч)	1437 (336)

## ОПЫТ ПРОМЫШЛЕННОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ

Сооружение первой установки *Oxupro* было завершено в середине 2002 г. Оборудование и рабочие условия процесса *Oxupro*, аналогичные температурам и давлениям установок гидроочистки, укладываются в типичные рамки технических возможностей НПЗ. Реакции процесса аналогичны протекающим в установках этерификации, производящих МТБЭ, ЭТБЭ и ТАМЭ. *UOP* спроектировала и лицензировала свыше 700 установок гидроочистки и более 40 установок МТБЭ, ЭТБЭ и ТАМЭ (см. главы 13.1, 13.2.) Проекты установок *Oxupro* опираются на опыт, полученный при проектировании этих установок, а также на более чем 80-летний опыт промышленного внедрения процессов нефтепереработки.



## **Часть XIV**

# **ПРОЦЕССЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВОДОРОДА**



# Глава 14.1

## ПРОЦЕССЫ ГИДРОПЕРЕРАБОТКИ

Алан Бридж

*ChevronTexaco Research and Technology Company  
Richmond, California*

Гэри Гамильтон

*Chevron Lummus Global LLC  
—Bloomfield, New Jersey*

### ВВЕДЕНИЕ

#### Исторический аспект вопроса

В этом разделе освещается то влияние, которое оказали процессы гидрирования на нефтеперерабатывающую промышленность. Упоминаемые здесь технологии подробнее описаны в соответствующих главах книги.

Потенциал применения реакций гидрирования в нефтепереработке известен еще с начала двадцатого столетия. В октябре 1930 г. Американское химическое общество провело симпозиум на тему «Промышленные реакции, протекающие в условиях высокого давления». Авторы одного из трудов (*Haslam и Russell* [37]) рассмотрели пять приложений гидропереработки, представлявшихся наиболее важными. На рис. 14.1.1 показана страница из трудов симпозиума, содержащая краткую формулировку этих приложений.

В 1958 г. Хорн и Маккафи [41] указали, что второе, третье и четвертое из этих приложений уже практикуются, и высказали предположение, что вскоре будут промышленно применяться также первое и пятое. Они оказались правы. Такие реакции — обычный инструмент из арсенала современной нефтепереработки, в основном благодаря большим объемам водорода, производимым установками каталитического риформинга или получаемым из дешевого природного газа.

В 1960-х гг. в США был внедрен современный вариант гидрокрекинга дистиллятов для превращения излишков котельного топлива главным образом в автомобильный бензин и отчасти в реактивное топливо. Распространенным сырьем для этого процесса вначале служили газойли FCC. Затем процесс стали применять для переработки жидких продуктов замедленного коксования, коксования в псевдоожиженном слое и деасфальтизации растворителями. Пока реализовывались эти схемы превращения остатков, увеличился спрос на малосернистое котельное топливо и была промышленно внедрена гидроочистка остатков (ГОО) в неподвижном слое катализатора. Когда спрос на малосернистое котельное топливо упал, установки гидроочистки стали использовать для подготовки сырья установок FCC. Промышленный успех в расширении возможностей установок ГОО в неподвижном слое имела технология оперативной замены катализатора (ОЗК). В настоящее время нашли широкое промышленное применение установки гидроочистки в кипящем слое, перерабатывающие различные типы остатков, содержащих большое количество таких примесей, как сера, азот, металлы и асфальтены.

С тех пор как были сооружены первые установки гидроочистки дистиллятов, спрос на автомобильный бензин рос не так быстро, как на средние дистилляты. Поэтому современные установки предназначены для производства высококачественного керосина и дизельного топлива. Другой тенденцией является то, что гидрокрекинг неуклонно вы-

## INDUSTRIAL HIGH-PRESSURE REACTIONS

Presented before a joint session of the Divisions of Industrial and Engineering Chemistry, Gas and Fuel Chemistry, and Petroleum Chemistry at the 80th Meeting of the American Chemical Society, Cincinnati, Ohio, September 8 to 12, 1930

### Introduction

THE decision of the AMERICAN CHEMICAL SOCIETY to conduct a symposium on "Industrial High-Pressure Reactions" is timely. To my mind it gives recognition to one of the most important developments in American chemical industry since the war. The cooperation of three such large divisions of the SOCIETY as Industrial and Engineering, Petroleum, and Gas and Fuel is evidence of the wide interest and appeal of this subject.

The tremendous growth of industries based on high-pressure reactions is the most startling development of the decade. Synthetic ammonia is now one of our largest heavy-chemical industries. Synthetic-methanol production is mounting rapidly and oil hydrogenation promises to place the petroleum industry on a better economic basis and bring it into closer contact with more strictly chemical industries. Synthetic phenol and a host of similar miscellaneous develop-

ments promise much for the expansion and improvement of existing processes. The industrial chemist of today faces greater opportunity for exploration and accomplishment than ever before.

Not the least of the difficulties met in organizing a symposium such as this is a direct consequence of the novelty of the subject and the present rapid growth and development of processes based on high-pressure technique. The keen industrial competition existing and the comparatively limited number of laboratories from which to solicit contributions combine to enhance the difficulties. The fact that we have been able to secure such an impressive list of papers is a tribute to a developing spirit of cooperation in industrial, government, and university laboratories.

NORMAN W. KRASE, *Chairman*

### Hydrogenation of Petroleum\*

R. T. Haslam\* and R. P. Russell†

STANDARD OIL DEVELOPMENT COMPANY AND HYDRO ENGINEERING & CHEMICAL COMPANY, ELKHART, N. J.

THE conditions under which commercial hydrogenation has been practiced since the time of Sabatier have been restricted until the last few years to the use of (1) hydrogen at substantially normal pressure or 2 or 3 atmospheres above normal; (2) hydrogen of a high degree of purity particularly with respect to such catalyst poisons as sulfur, arsenic, and the like; (3) powerful but sensitive catalysts of the type of reduced nickel; and (4) temperatures safely below those at which thermal decomposition of the stock to be hydrogenated takes place. Coal and oil, both always containing sulfur, were not amenable to this type of hydrogenation, and it was therefore restricted to animal and vegetable fats and oils. By eliminating the catalyst and substituting hydrogen pressures one hundred fold greater than had previously been used, a high degree of liquefaction was obtained, but the oils thus produced contained relatively large percentages of oxygenated bodies of the cresolic type, making the oils hard to crack or refine. The able and resourceful research organization of the I. G. Farbenindustrie, through their experimentation, recognized the need of greater hydrogenation intensity than obtainable with hydrogen pressures then commercially permissible and developed a line of sulfur-resistant catalysts

This paper deals with some of the recent developments in the hydrogenation of petroleum; and shows the adaptability of the process for converting fuel oil to gasoline and gas oil, increasing the paraffinic nature of kerosenes, burning oils, and lubricants; and discusses the reverse possibility of producing non-paraffinic gasoline. There is pointed out the flexibility of the process, particularly with respect to changes in the characteristics of the product, the handling of a wide variety of charging stock, the elimination of all forms of sulfur, and the conversion of all asphalts to distillate fuels.

which materially speeded up hydrogenation and caused the elimination of all the oxygen from the hydrogenated product. In addition, their long experience in the field of synthetic ammonia enabled them to devise apparatus and methods for better carrying out this type of hydrogenation in a continuous manner.

There are five adaptations of hydrogenation which appear to be of most immediate importance in oil refining. These are:

(1) The conversion of heavy, high-sulfur, asphaltic crude oils and refinery residues into gasoline and distillates low in sulfur and free from asphalt, without concurrent formation of coke.

(2) The alteration of low-grade lubricating distillates, to obtain high yields of lubricating oils of premium quality as to temperature-viscosity relationship, Conradson carbon, flash, and gravity.

(3) The conversion of off-color, inferior-burning oil distillates or light gas oils into high-gravity, low-sulfur, water-white burning oils of excellent burning characteristics, with gasoline being the only other product except for a slight gas formation.

(4) The desulfurization and color- and gum-stabilization of high-sulfur, badly gumming cracked naphthas without marked alteration in distillation range and without major loss in antiknock value. (It is possible to operate so as actually to better the antiknock quality.)

(5) The conversion of paraffinic gas oils into low-sulfur, gum- and color-stable, good antiknock gasolines without the production of coke or heavy product.

\* Received September 11, 1930.

† Vice president and general manager, Standard Oil Development Co.

\* General manager, Hydro Engineering & Chemical Co.

Рис. 14.1.1. Страница трудов симпозиума, на которой перечислены применения гидропереработки

тесняет процессы экстракции в производстве базовых компонентов смазочных масел, так как способен давать значительно более ценные продукты. Внедрение процесса изодепарафинизации и гидроочистки *ISODEWAXING* компании *Chevron* в сочетании с процессом *ISOCRACKING* дает возможность получать базовые компоненты масел высокого качества с ИВ, превышающим 120.

Понимание базовых реакций, методов разработки и выбора катализаторов, а также тонкостей применения гидропереработки в различных целях претерпело значительную эволюцию; на эти темы написаны сотни статей. В данной главе кратко излагается современное понимание данных проблем. Чтобы глубже вникнуть в суть вопроса, читатель может обратиться к приведенному в конце списка литературы. Особое внимание уделяется гидропереработке средних дистиллятов и более тяжелого сырья, так как продвижение наблюдается большей частью именно в этой области.

Для большей ясности на протяжении всей главы общее название *гидропереработка* будет применяться ко всем процессам, в которых углеводороды реагируют с водородом. Термином *гидроочистка* обозначены процессы гидропереработки, преимущественной целью которых является удаление примесей из углеводородного сырья. Термином *гидрокрекинг* описываются процессы гидропереработки, в которых осуществляется значимое превращение углеводородного сырья в более низкокипящие продукты.

### Цели процессов гидропереработки

Сырьё процессов гидропереработки — бензиновые фракции, атмосферные и вакуумные газойли и остатки — существенно различается по интервалу кипения. В пределах каждого из интервалов существует множество типов молекул. Это зависит от сорта нефти и от того, как получено сырьё: путем крекинга или как продукт прямой перегонки. В табл. 14.1.1 показаны важнейшие свойства некоторых сортов сырой нефти и их вакуумных остатков. Вакуумный остаток — наименее ценная часть нефти. Исторически сложилось так, что его подмешивали в тяжелое котельное топливо. Однако спрос на котельное топливо значительно отстает от колоссального спроса на моторные топлива. Экологические нормативы еще более увеличили этот разрыв, ограничивая использование высокосернистого котельного топлива и предписывая применять легкие продукты, которые обладают большей полнотой сгорания. В табл. 14.1.2 перечислены продукты, в которые приходится перерабатывать остаточное сырьё.

Гидропереработка остатков была принята на вооружение в 1960-е гг. в ответ на рост спроса на низкосернистое котельное топливо, вытесняющее высокосернистое тяжелое. Со временем из-за возросшего спроса на легкие продукты стало актуальным превращение остатков в более ценные продукты. Продукты гидроочистки часто служат сырьем для установок *FCC*, производящих качественный моторный бензин. В этом случае удалить азот, углеродный остаток и металлы так же важно, как и серу. Сырьем для гидропереработки, имеющим интервал кипения от 650 до 1050 °F (343–565 °C), могут выступать продукты прямой перегонки, установок коксования, термического крекинга, висбрекинга, а также иные продукты, получаемые на установках превращения остатков. Их часто перерабатывают для получения всё того же низкосернистого котельного топлива или сырья *FCC*. Иногда их гидрокрекируют для производства дизельного топлива, реактивного топлива и бензиновых фракций. Тяжелые продукты, полученные гидрокрекингом прямогонных остатков, также представляют собой отличное сырьё для производства этилена или базовых компонентов смазочных масел, так как они имеют пониженное содержание нежелательных тяжелых ароматических компонентов.

Таблица 14.1.1. Свойства некоторых сортов нефтей и их вакуумных остатков

Свойство нефти	Аравийская легкая		Аравийская тяжелая		Кувейтская		Иранская тяжелая		Суматранская легкая		Венесуэльская		Месторождения Норт Слоуп на Аляске		Месторождения Ниньян в Северном море		Калифорнийская	
Нефть:																		
плотность, °API	33,3	28,1	31,3	30,8	35,3	33,3	26,3	35,1	20,9									
сера, %масс.	1,8	2,9	2,5	1,6	0,07	1,2	1,0	0,41	0,94									
азот, %масс.	0,16	0,19	0,09	0,18	0,08	0,12	0,22	0,07	0,56									
Остаток, > 1000 °F (> 538 °C):																		
выход, %об. (по жидк.)	17,3	28,6	24,8	21,8	24,4	21,2	23,0	17,8	26,1									
плотность, °API	8,0	4,6	7,4	6,3	20,1	10,9	7,4	13,0	5,4									
сера, %масс.	3,7	5,6	5,1	3,2	0,18	2,8	2,1	1,3	1,6									
азот, %масс.	0,49	0,67	0,38	0,83	0,33	0,56	0,64	0,42	1,33									
асфальтены, %масс.	11,3	20,6	12,0	14,7	7,9	16,0	8,1	6,9	12,0									
никель + ванадий, г/т	96	220	116	462	41	666	130	28	294									
железо, г/т	—	10	0,9	9	13	5	15	<1	90									

Таблица 14.1.2. Цели гидропереработки

Сырьё	Целевые продукты	Цели процесса гидропереработки
Бензиновые фракции	Сырьё для каталитического риформинга	Удаление серы, азота и гидрирование олефинов
	СНГ	Гидрокрекинг
Атмосферные газойли	Дизельное топливо	Удаление серы, гидрирование ароматических углеводородов и крекинг <i>n</i> -парафинов
	Реактивное топливо	Удаление серы и гидрирование ароматических углеводородов
	Сырьё для производства этилена	Гидрирование ароматических углеводородов
Вакуумные газойли	Бензиновые фракции	Гидрокрекинг
	Низкосернистое котельное топливо	Удаление серы
	Сырьё для FCC	Удаление серы, азота и металлов
	Дизельное топливо	Удаление серы и гидрирование ароматических углеводородов
		Гидрокрекинг
	Керосин/реактивное топливо	Удаление серы и гидрирование ароматических углеводородов
		Гидрокрекинг
	Бензиновые фракции	То же
	СНГ	»
	Сырьё для производства этилена	Гидрирование ароматических углеводородов
		Гидрокрекинг
	Базовые компоненты масел	Удаление серы, азота и гидрирование ароматических углеводородов
		Гидрокрекинг
Остатки	Низкосернистое котельное топливо	Удаление серы
	Сырьё для FCC	Удаление серы, азота, углеродного остатка и металлов
	Сырьё для коксования	Удаление серы, углеродного остатка и металлов
	Дизельное топливо	Гидрокрекинг

Гидроочисткой прямогонных или крекированных продуктов в интервале кипения атмосферного газойля можно получать высококачественные дизельное и реактивное топлива или сырьё для производства этилена. Посредством гидрокрекинга из них можно производить бензиновую фракцию для каталитического риформинга. Чтобы получить из прямогонных или крекированных бензиновых фракций качественное сырьё для каталитического риформинга, необходимо путем гидроочистки удалить олефины, серу и азот. Посредством гидрокрекинга из них можно также производить СНГ.

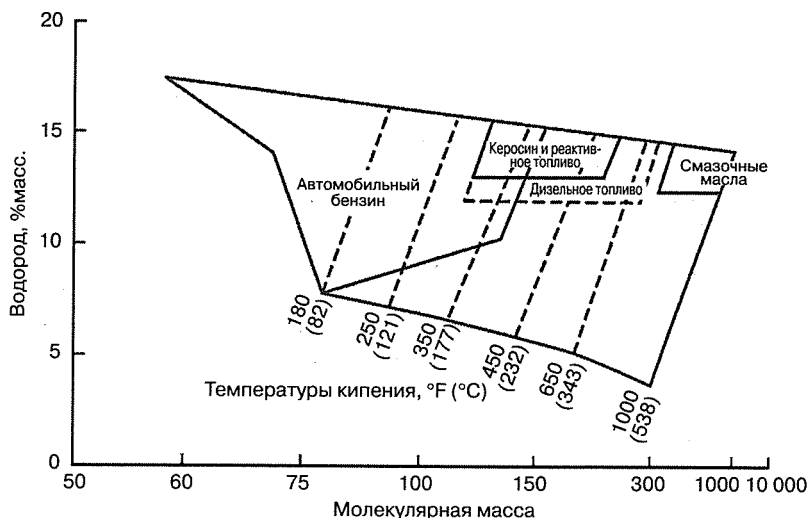


Рис. 14.1.2. Содержание водорода в продуктах нефтепереработки

Техническую сторону вопроса можно проиллюстрировать с помощью диаграммы, концепция которой, впервые предложенная Брюсом Стрейнгландом из *Chevron Research*, впоследствии развивалась многими его коллегами [10, 12, 17, 69, 76, 91]. Она устанавливает связь между содержанием водорода в углеводородах и их молекулярной массой. На рис. 14.1.2 изображена диаграмма Стейнгланда, показывающая области, в которые попадают коммерческие продукты. Верхняя граница соответствует содержанию водорода в парафиновых гомологических рядах. Выше этой линии углеводороды не существуют. Нижняя линия представляет ароматические соединения, начиная с бензола и включая соединения с конденсированными кольцами, нафталин, фенантрен, пирен и коронен. Это наиболее обедненные водородом соединения среди нефтяных дистиллятов. Все перегоняемые углеводороды нефтепереработки лежат между этими граничными линиями. На диаграмме можно показать даже углеводороды неперегоняемых остатков, так как шкала молекулярных масс простирается до 10 000, что приближается к максимальной молекулярной массе компонентов, присутствующих в сырой нефти. Линии на диаграмме приблизительно соответствуют границам кипения фракций. Они иллюстрируют тот хорошо известный факт, что ароматические соединения имеют значительно меньшую молекулярную массу, чем парафиновые соединения из того же интервала кипения.

Характерные продукты показаны в виде областей. Гэри и Хэндверк [29] описали все характеристики основных нефтепродуктов. Будет полезно рассмотреть их, используя диаграмму Стейнгланда.

- **Автомобильный бензин.** Эта область довольно широка, так как высокие октановые числа могут быть получены как при большом содержании ароматики, так и при высоких соотношениях изопарафинов и *n*-парафинов. Такие процессы, как каталитический риформинг, нацелены на получение ароматических углеводородов, тогда как процессы изомеризации преобразуют *n*-парафины в изопарафины. Начальная температура кипения бензинов определяется техническими условиями на упругость паров по Рейду. Температура КК устанавливается соображениями возможности пуска холодного двигателя и разжижения картерного масла проскальзывающим несго-

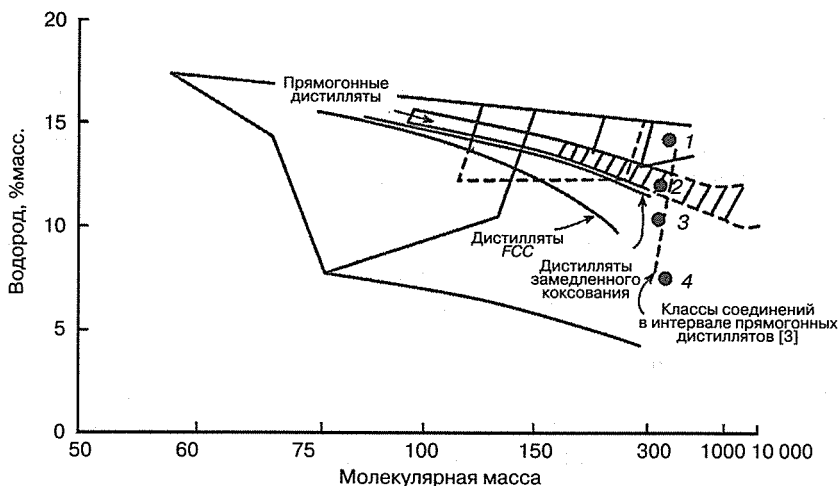


ревшим топливом. Содержание серы и олефинов снижают, чтобы привести их в соответствие с требованиями технических условий.

- *Керосин и реактивные топлива.* Для достижения приемлемой полноты сгорания содержание ароматических углеводородов в этих продуктах должно быть низким. Это качество характеризуется показателем высоты некоптящего пламени. Начало кипения определяется требованиями к температуре вспышки, КК — требованиями к температуре начала замерзания (кристаллизации).
- *Дизельные топлива.* Качество их сгорания определяется цетановым числом, налагающим ограничения на содержание ароматических. К важнейшим низкотемпературным характеристикам относятся температуры застывания, помутнения и предельная температура фильтруемости; эти свойства по отдельности или в совокупности определяются температурой КК и/или содержанием парафинов. Как и в случае керосинов и реактивных топлив, НК дизельного топлива устанавливается температурой вспышки. Содержание серы и фракционный состав (по методике *ASTM T-95*) должны находиться в пределах технических условий.
- *Смазочные масла.* Ароматические соединения имеют очень низкий индекс вязкости (ИВ), поэтому их содержание в смазочных маслах должно быть весьма ограниченным. Для получения приемлемой температуры застывания должно быть сведено к минимуму содержание твердых парафинов, так что более желательными для масел соединениями являются изопарафины или молекулы, сочетающие в себе наftenовые кольца и боковые цепи изопарафинов. Интервал кипения смазочных масел определяется их целевой вязкостью. Содержание серы должно быть снижено в соответствии с требованиями технических условий.
- *Печное и котельное топливо.* Для печных и остаточных котельных топлив содержание водорода не столь существенно. Однако их производство часто требует гидропереработки, позволяющей снизить содержание серы и никеля. Интервал кипения устанавливается температурой вспышки и вязкостью.

Диаграмму Стейнгланда можно использовать для иллюстрации различий между разными видами сырья, имеющимися в распоряжении НПЗ, и требуемыми продуктами. На рис. 14.1.3 показана область, представляющая полученные перегонкой фракции сырой нефти. На ней сопоставляются дистиллятные продукты двух процессов крекинга — замедленного коксования и *FCC*. Ни один из этих процессов не потребляет водород, но оба дают высокий выход легких продуктов. Жидкие продукты обеднены водородом и требуют дальнейшей гидропереработки, если их необходимо превратить в моторные топлива. Легкие жидкие продукты содержат также значительное количество олефинов, что может вызвать нестабильность продуктов. Это, как правило, характерно для процессов термического крекинга. Даже процессы, преобразующие остатки в легкие продукты путем сочетания гидрокрекинга, гидроочистки и термического крекинга, дают легкие жидкие продукты, которые содержат меньше водорода, чем прямыегонные дистилляты. Поэтому в подобных процессах требуется дополнительная гидропереработка для получения конечных продуктов. Прямыегонные дистилляты, как правило, удобнее для превращения в конечные продукты.

В сложных ситуациях диаграмма Стейнгланда слишком проста. Осмыслить реакции гидропереработки, в особенности неблагоприятное влияние тяжелой ароматики, помогли современные методы классификации соединений, присутствующих в нефти. Это иллюстрируют данные, полученные М. Ф. Али и соавторами [3] при исследовании



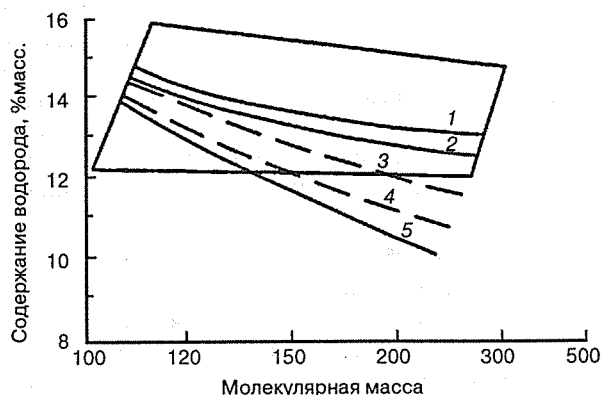
**Рис. 14.1.3.** Содержание водорода в потенциальном сырье: 1 — насыщенные углеводороды; 2 — моноциклические ароматические; 3 — бициклические ароматические; 4 — полициклические ароматические (ПАУ)

вакуумных газойлей легкой аравийской нефти. Они подразделили фракцию 370–535 °С на фракции по классам соединений. Затем они выполнили элементный анализ четырех основных классов соединений — насыщенных и моноциклических, бициклических и полициклических ароматических углеводородов. Эти классы были нанесены на диаграмму Стрейнгланда (см. рис. 14.1.3); молекулярные массы косвенно оценивались по другим измеримым физическим свойствам. Точка 4 описывает ПАУ, естественно содержащиеся в вакуумных газойлях. Этот класс представляет 22,5% общей массы вакуумного газойля и более ароматичен, чем любой из упоминавшихся выше продуктов крекинга. Сообщалось, что содержание серы в ПАУ составляет 9,83%, то есть три четверти всей серы вакуумного газойля. Каждая молекула ПАУ содержит в среднем один атом серы. Другие классы соединений в вакуумном газойле описываются точками 1, 2 и 3, представляющими соответственно насыщенные, моноциклические и бициклические ароматические углеводороды. В последние годы была проделана значительная работа по идентификации соединений серы и их содержания относительно присутствия ароматических углеводородов и положения в интервале кипения средних дистиллятов, таких как атмосферные газойли и крекинг-продукты. Выполненные исследования подтверждают сведения о типах и положении соединений серы и свидетельствуют в пользу того, что гидропереработка должна влиять на содержание последней.

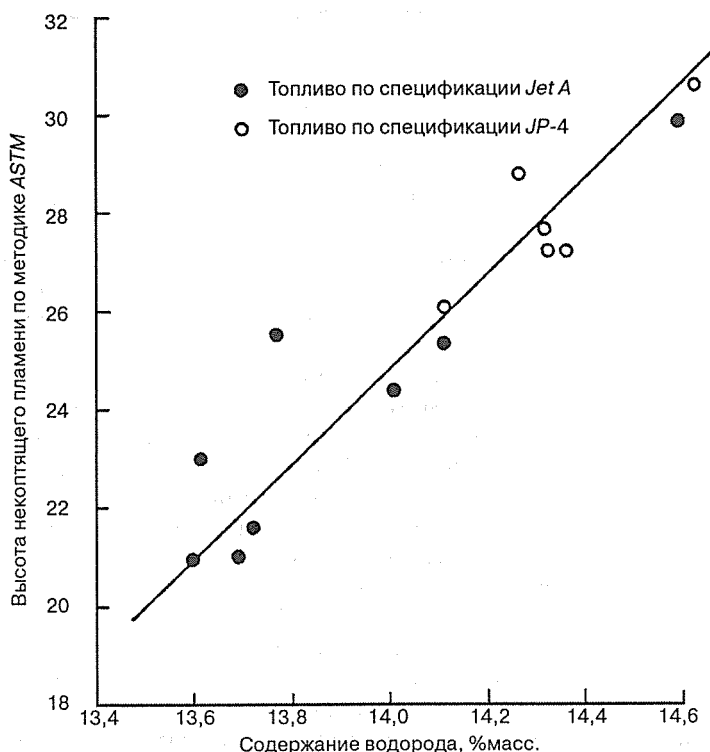
Бодюжинский и Альтгелт [8] указали, что знание усредненной молекулярной структуры дает очень мало сведений о природе ароматических углеводородов в тяжелых фракциях. Чтобы получить коммерческие продукты из таких фракций, эти углеводороды необходимо облагородить. На легкость их облагораживания сильно влияют количество и природа полициклических ароматических компонентов.

На большинстве современных НПЗ моторные топлива производятся из смеси компонентов, получаемых от различных процессов нефтепереработки. На рис. 14.1.4 показано содержание водорода в различных продуктах в интервале кипения дизельного топлива, получаемых из аравийских нефтей. Компоненты, полученные гидрокрекингом, содержат значительно больше водорода, чем полученные в безводородных процессах.

Данные рис. 14.1.5 иллюстрируют примерную зависимость между высотой некоптящего пламени реактивного топлива и содержанием водорода в нем. В интервале от 20 до 30 мм изменение содержания водорода на 1% соответствует изменению высоты некоптящего пламени примерно на 10 мм. Следует также принять во внимание разницу в содержа-



**Рис. 14.1.4.** Содержание водорода в средних дистиллятах [12]. Сплошной границей очерчен интервал кипения дизельной фракции от 250 до 700 °F (от 121 до 371 °C). Процессы: 1 — гидрокрекинг; 2 — прямая перегонка; 3 — замедленное коксование; 4 — коксование в псевдоожиженном слое; 5 — FCC



**Рис. 14.1.5.** Связь между высотой некоптящего пламени керосина и содержанием водорода

нии водорода в компонентах, показанных на рис. 14.1.4. Разница в содержании водорода в 1% соответствует разнице в 700 фут<sup>3</sup> (19,6 м<sup>3</sup>) водорода в н. у., расходуемого для улучшения 1 барр. продукта до тех же технических требований. Предприятие должно решить, каким образом обогащать продукт водородом, чтобы максимально повысить его рыночную ценность, соблюдая при этом постоянно меняющиеся требования к продукту. В число последних входят, как правило, низкое содержание серы и растущие показатели качества, которые определяются высоким цетановым числом и низким содержанием ароматических для дизельного топлива, низким содержанием олефинов для бензина и высокой стабильностью для низкосернистого котельного топлива. На каждом НПЗ здесь сложится своя ситуация, специфика которой будет зависеть от технологических возможностей, доступных рынков продуктов и изменяющихся технических условий.

### Распространенность гидропереработки

Более 45% всего мирового объема нефтепродуктов, произведенных к настоящему времени, подвергалось той или иной форме гидропереработки. Эта доля продолжает расти, изменяясь в зависимости от географического региона. В табл. 14.1.3 приведены сведения о мощностях нефтепереработки в различных регионах мира, а также о процессах гидропереработки, разделенных на три категории — гидрокрекинг, гидрообработку и гидроочистку. Процессы гидропереработки подразделены по количеству потребляемого в них водорода. Типичные установки гидрокрекинга расходуют от 1400 до 2400 фут<sup>3</sup> (от 39,2 до 67,2 м<sup>3</sup>) водорода в н. у. на баррель сырья. Установки гидроочистки бензина потребляют менее 200 фут<sup>3</sup> (5,6 м<sup>3</sup>) водорода на баррель сырья, тогда как установки гидрообработки, включая установки ГОО, расходуют от 500 до 1000 фут<sup>3</sup> (от 14,0 до 28,0 м<sup>3</sup>) водорода в н. у. на баррель сырья. Последние данные указывают на значительный прирост мощностей гидропереработки, обусловленный более жесткими требованиями к топливам (низкое содержание серы и т. д.) и снижением спроса на остаточное котельное топливо. Обзор состояния нефтеперерабатывающей промышленности на конец 2001 г. показывает, что с 1994 г. мировой объем гидропереработки возрос на 17% и сейчас составляет около 50% от общего объема нефтепереработки.

Наибольший объем гидропереработки приходится на Северную Америку. Это объясняется тем, что для обеспечения требуемого рынком высокого соотношения между удовлетворительными объемами транспортных топлив и котельных топлив необходимо превращение остаточного сырья. Хотя замедленное коксование и является распространенной схемой превращения остатков, производимые им жидкие продукты обеднены водородом и поэтому требуют дальнейшей гидропереработки. Для производства легких продуктов, пользующихся рыночным спросом, широко применяют гидрокрекинг дистиллятов, так как он дает возможность гибко изменять соотношение между выходом реактивного топлива и бензина в соответствии с сезонными изменениями спроса. Как показывает табл. 14.1.3, 8,5% всей нефти, перерабатываемой в Северной Америке, подвергается облагораживанию посредством гидрокрекинга. Эта доля будет постоянно расти из-за экологических норм, требующих производства чисто сгорающих транспортных топлив.

В Японии многие установки ГОО и вакуумного газойля были установлены в 1960–70-е гг. для производства низкосернистого котельного топлива, чтобы снизить загрязнение воздуха дымовыми газами котлов электростанций.

Хотя объемы гидропереработки на Ближнем Востоке меньше, чем в других регионах, капиталовложения в гидрокрекинг в Кувейте весьма значительны; гидрокрекингу под-

Таблица 14.1.3. География процессов гидропереработки

Регион	Суммарные мощности нефтепереработки, тыс. барр./сут	Мощности гидрокрекинга*, тыс. барр./сут	Мощности гидрообработки**, тыс. барр./сут	Мощности гидроочистки***, тыс. барр./сут	Объем производства водорода		
					Водородные установки, 10 <sup>6</sup> фут <sup>3</sup> /сут в н. у.	Установки каталитического риформинга†, 10 <sup>6</sup> фут <sup>3</sup> /сут в н. у.	Всего, 10 <sup>6</sup> фут <sup>3</sup> /сут в н. у.
Северная Америка	17 227	1462	1975	9124	3612	3245	6857
Азиатско-Тихоокеанский регион	14 626	508	2289	3497	1278	1555	2833
Западная Европа	13 499	619	1881	5136	1941	1382	3323
СНГ/Восточная Европа	12 800	57	157	3410	1373	191	1564
Ближний Восток	6044	447	613	1294	571	1131	1702
Южная и Центральная Америка	7172	108	433	1589	441	296	737
Африка	2799	38	138	530	295	65	360

\* Гидрокрекинг включает облагораживание дистиллятов и остатков и производство компонентов масел.

\*\* Гидрообработка включает обессеривание остатков и тяжелой нефти, переработку сырья FCC, TG и средних дистиллятов.

\*\*\* Гидроочистка включает гидроочистку бензиновых фракций и атмосферных газойлей и гидрофинишинг базовых компонентов смазочных масел.

† В предположении, что установки каталитического риформинга производят 900 фут<sup>3</sup> водорода в н. у. (25,2 м<sup>3</sup>) на баррель сырья.

Источник: Oil and Gas Journal, Worldwide Refining issue, 1994.

вергается 52% всей переработанной в Кувейте нефти. Ближневосточные установки гидрокрекинга производят средние дистилляты на экспорт. Они потребляют меньше водорода на единицу сырья, чем большинство установок гидрокрекинга Северной Америки, предназначенных, как правило, для производства бензина и реактивных топлив.

Потребность в гидрокрекинге в остальных регионах мира продолжает расти. Полезно взглянуть на цифры объема производства водорода в различных регионах (см. табл. 14.1.3). Установки каталитического риформинга, предположительно производящие в среднем 900 фут<sup>3</sup> (25,2 м<sup>3</sup>) водорода на баррель сырья, вместе с водородными установками дают общий объем водорода, величина которого вполне сопоставима с суммарными мощностями гидропереработки в соответствующем регионе. Соотношение объемов произведенного водорода и побочного водорода каталитического риформинга в различных регионах зависит от нужд конечного потребителя. Рост объемов гидропереработки за последнее десятилетие привел к росту установленной мощности каталитического риформинга, водородных установок и оборудования очистки водорода, такого как установки короткоциклового адсорбции и установки мембранного разделения.

Большая ценовая разница между тяжелым котельным и моторным топливами привела к внедрению сложных установок, потребляющих водород — установок гидрокрекинга дистиллятов, гидрокрекинга остатков и ГОО. Для обеспечения их потребности в водо-

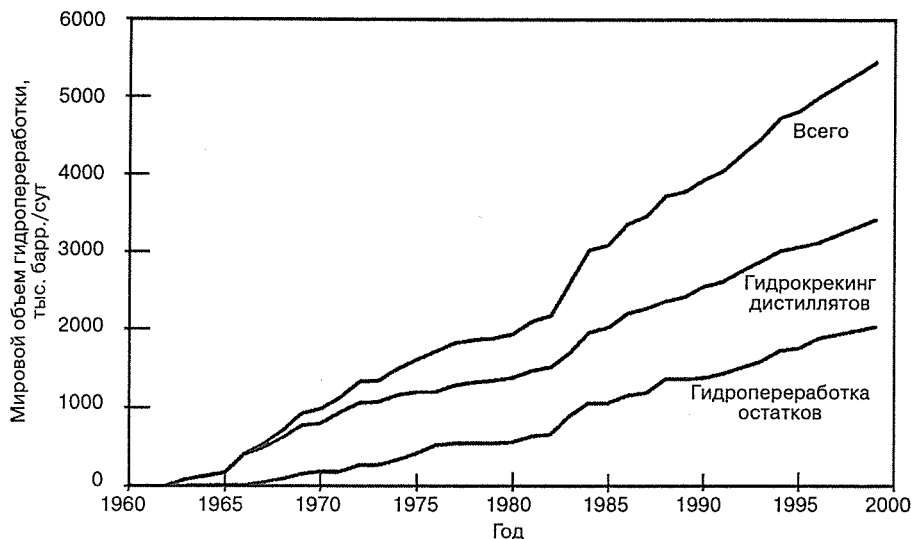


Рис. 14.1.6. Рост мощностей гидропереработки тяжелых продуктов

роде были сооружены крупные мощности по его производству. В периоды, когда цены на нефть низки, а ценовая разница между тяжелыми и легкими продуктами невелика, эксплуатация установок гидропереработки остатков не всегда экономически оправдана. Однако эти установки обеспечивают гибкость номенклатуры перерабатываемой нефти, а во многих случаях они попросту необходимы, так как удовлетворяют потребность в низкосернистом котельном топливе.

На рис. 14.1.6 показан рост производственных мощностей гидрокрекинга дистиллятов и гидропереработки остатков начиная с 1958 г., когда *Chevron* ввела в строй первую современную установку гидрокрекинга.

## ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ ГИДРОПЕРЕРАБОТКИ

### Химические реакции

Примеси, удаляемые в процессе гидроочистки, сосредоточены главным образом в ароматических соединениях сырья. Поэтому их удаление осуществляется гидрированием этих соединений. На рис. 14.1.7 показаны типичные реакции подобных процессов. Заметим, что в показанных примерах сера удаляется без полного гидрирования ароматических колец, тогда как удаление азота сопровождается гидрированием и разрушением последних. По этой причине гидрообессеривание можно проводить при низких значениях расхода водорода и давления; в то же время удаление азота требует более высоких парциальных давлений и потребляет больше водорода. Важно понять, что для получения продуктов со сверхнизким содержанием серы необходимы различные механизмы — удаление путем прямого извлечения серы и удаление через раскрытие и гидрирование ароматических колец. При преобладании стерически затрудненных дибензотиофенов требуется очень глубокое обессеривание. Это особенно справедливо для компонентов с температурой кипения выше 650 °F (343 °C), а также для крекированного сырья, в частности высокоароматичных ЛГ FCC.

## Гидрообессеривание



## Гидродеазотирование



## Гидрокрекинг

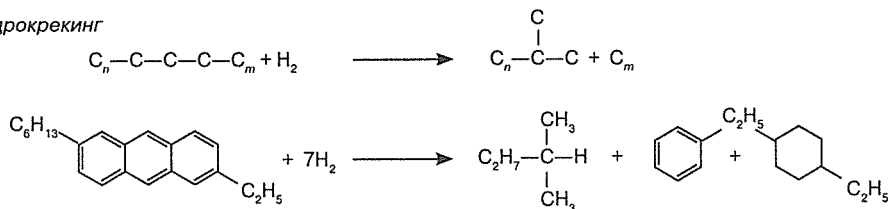


Рис. 14.1.7. Химические реакции процессов гидропереработки

Реакции, проходящие при гидрокрекинге, представляют гораздо большую сложность. Гидрокрекинг протекает по карбоний-ионному механизму и включает в себя реакции гидрирования. Хорошим подспорьем в изучении данного вопроса могут послужить статья Чоудхари и Сараф [18], а также работа Лэнглюа и Салливена [49], представляющая собой неплохой обзор по химии процесса. Если в качестве реагентов выступают парафины, циклопарафины и/или алкилароматические соединения, гидрокрекинг и FCC дают схожие продукты; если же это полициклические ароматические соединения, то дифференциация продуктов будет значительной. Например, FCC фенантрена на кислотном катализаторе давал только кокс и небольшое количество газа, тогда как при его гидрокрекинге получались низкомолекулярные циклические продукты [89]. Разница в получаемых продуктах вызывается гидрирующим компонентом катализатора и избытком водорода при гидрокрекинге. После гидрирования ароматические соединения, дающие при каталитическом крекинге кокс, превращаются в легко крекируемые нафты [95]. Би- и полициклические ароматические соединения, связь в которых образуется одним, а не двумя общими атомами углерода, легко расщепляются водородом и преобразуются в моноциклические соединения. При этом улучшаются антидетонационные свойства получаемого бензина.

## Катализаторы

Катализаторы гидроочистки состоят из гидрирующего компонента, диспергированного на пористой, инертной подложке. Катализаторы гидрокрекинга выполняют двойственную функцию и содержат центры как гидрирования, так и крекирования. Последние своим появлением обязаны применению пористой подложки из материала, проявляющего кислотные свойства. Для выбора наилучшего в конкретной ситуации катализатора необходимо найти баланс между функциями крекирования и гидрирования [82]. В табл. 14.1.4 показаны свойства катализаторов, позволяющие им промотировать реакции промышленного значения.

Для гидрокрекинга до СНГ и бензина нужна высокая крекирующая активность. Для этого применяют материалы с высокой кислотностью, в том числе аморфные и кристаллические алюмосиликаты. Их кислотные центры промотируют реакции, результатом

Таблица 14.1.4. Свойства катализаторов гидропереработки [82]

Целевая реакция	Свойства катализатора			
	Кислотность	Гидрирующая активность	Удельная площадь поверхности	Пористость
Гидрокрекинг:				
бензиновых фракций в СНГ	Высокая	Средняя	Высокая	От низкой до средней
газойлей в бензин	—	—	—	—
ТГ в реактивное топливо и средние дистилляты	Средняя	Высокая	Высокая	От средней до высокой
ТГ в смазочные масла с высоким ИВ	—	—	—	—
продуктов деасфальтизации растворителями и остатков в более легкие продукты	—	—	—	—
Удаление неуглеводородных составляющих:				
серы и азота в тяжелых и легких газойлях	Низкая	Высокая	Средняя	Высокая
серы и металлов в остатках	—	—	—	—
Гидрирование ароматических соединений:				
ЛГ в реактивное топливо	Низкая	Очень высокая	Высокая	Средняя

которых являются высокое соотношение легких изо- и *n*-парафинов, низкий выход метана и этана, а также сохранение моноциклических углеводородов. Гидрирующий компонент катализатора снижает концентрацию предшественников кокса и поддерживает эффективность центров крекирования. Поэтому катализаторы можно эксплуатировать дольше (от 1 до 4 лет) в экономически выгодных условиях переработки.

При гидрокрекинге газойлей для получения реактивных топлив и средних дистиллятов применяются катализаторы с меньшей кислотностью и более высокой активностью гидрирования. Катализаторы такого типа важны при производстве смазочных масел с высоким ИВ путем избирательного насыщения и превращения тяжелых ароматических углеводородов в более ценные соединения. Такие катализаторы также применяются для гидрокрекинга такого сырья, как остатки деасфальтизации растворителями и остатки с высоким содержанием азота, отравляющего высокоактивные крекирующие центры.

При гидроочистке для удаления примесей используются катализаторы со слабой кислотностью, так как крекинг до легких фракций и легких жидких продуктов обычно бывает нежелателен. Гидрирующая активность должна быть высокой, особенно при гидроочистке тяжелого сырья, содержащего высокомолекулярные ароматические соединения. В некоторых случаях мягкий гидрокрекинг дает возможность повысить глубину крекинга на существующих установках гидроочистки. Мягким называется гидрокрекинг с менее чем 40%-ной глубиной превращения в легкие продукты. Типичная глубина превращения на установках гидроочистки не превышает 20%. Глубину превращения повышают увеличением соотношения между крекирующей и гидрирующей функциями катализатора.



Помимо химических свойств, определяющих гидрирующую и крекирующую способность, весьма важна и физическая структура катализатора. Это особенно справедливо при переработке тяжелого сырья. В случае газойлей и остатков сырья при совершении реакции существует в виде жидкости, заполняющей поры катализатора. Чтобы вступить в реакцию вблизи внутренней поверхности частицы катализатора, водород и углеводород должны диффундировать через эту жидкость. При высоких температурах скорости реакций могут сильно опережать скорость диффузии, что ведет к образованию градиента концентраций в частице. Это снижает скорость суммарной реакции и может привести к потере производительности, а также к развитию нежелательных побочных реакций.

Таким образом, выбор катализатора имеет немалое значение. Большая удельная площадь внутренней поверхности увеличивает локальные скорости реакции, но если в стремлении увеличить удельную площадь поверхности сузить поры до размеров, препятствующих диффузии реагентов, общие результаты ухудшатся.

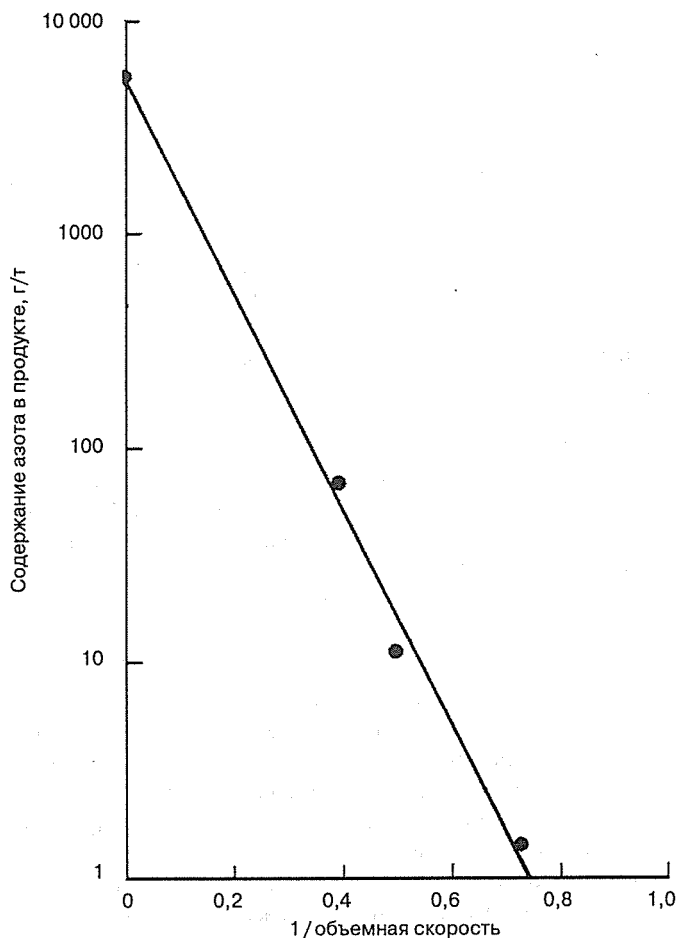
Относительно пористости катализаторов можно сделать определенные обобщения [82]. При гидрокрекинге до СНГ и бензина эффекты поровой диффузии обычно отсутствуют. Применяются катализаторы с высокой удельной площадью поверхности (около  $300 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и пористостью от низкой до средней (диаметр пор от  $12 \text{ \AA}$  для кристаллических кислотных центров до  $50 \text{ \AA}$  и выше для аморфных подложек). На реакции с участием высокомолекулярных примесей может сильно влиять поровая диффузия. Для таких процессов нужны катализаторы с диаметром пор более  $80 \text{ \AA}$ .

### Кинетика реакций

В подразделе «Цели процессов гидропереработки» рассматривалась сложность оценки сырья гидропереработки [8]. Это сырьё может содержать схожие соединения с различающимися температурами кипения либо различные соединения с близкими температурами кипения. Знание скорости реакции гидропереработки крайне важно при проектировании новой установки или определении максимальной пропускной способности существующей, поскольку этот параметр обуславливает требуемые размеры реактора. Скорость реакции определяют на опытной установке измерением глубины реакции при разных значениях времени выдержки и одних и тех же значениях температуры и парциального давления водорода. С ростом температуры скорость реакции неизменно повышается. Однако температура не должна быть слишком высокой, так как это ведет к ускорению нежелательных побочных реакций (в том числе деактивирующих катализатор).

**Кинетика реакций гидроочистки.** Несмотря на сложность процессов гидропереработки, кинетику их реакций часто можно описать простыми словами. На рис. 14.1.8 показана явная зависимость первого порядка для реакции гидродеазотирования. Данные получены при опытной переработке тяжелого дистиллята коксования остатков калифорнийской нефти на слабом кислотном катализаторе, содержащем гидрирующий компонент групп VI и VIII. Зависимостью первого порядка описываются данные в широком интервале значений содержания азота в продукте, охватывающем четыре порядка величины [82].

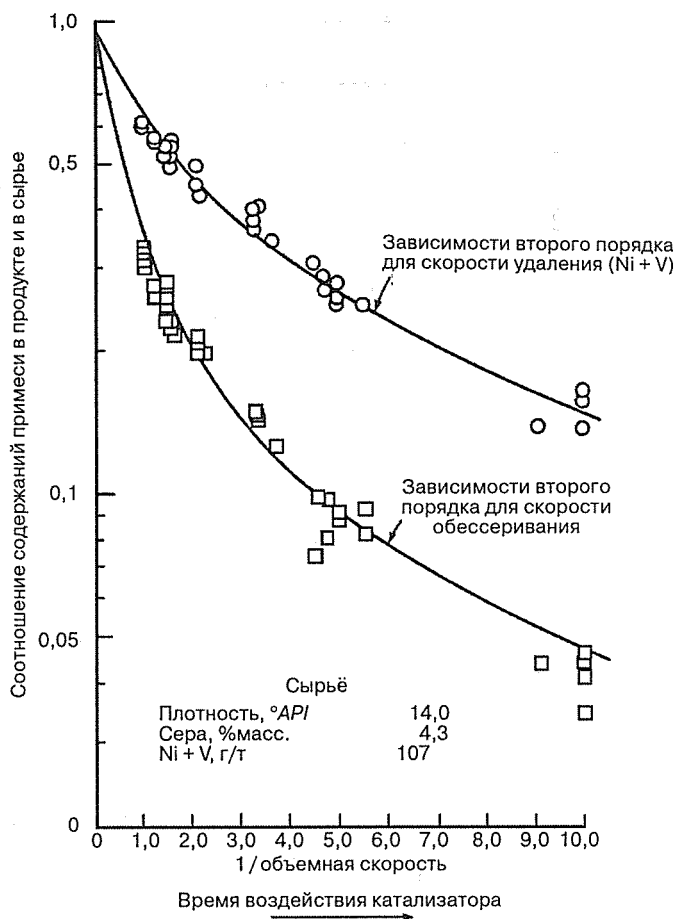
Реакции обессеривания и демееталлизации имеют, как правило, кинетику более высокого порядка. На рис. 14.1.9 показаны данные по кинетике реакций обессеривания и демееталлизации атмосферного остатка тяжелой аравийской нефти, полученные на опытной установке *ChevronTexaco Research* [14]. Кривые, проведенные через экспериментальные точки, проявляют поведение второго порядка. Что удивительно, данные обессеривания укладываются в кривую второго порядка вплоть до уровней содержания серы в продукте около 0,25%. Истинный механизм заключается, возможно, в одной из



**Рис. 14.1.8.** Кинетика реакции гидродеазотирования газойля коксования остатков калифорнийской нефти [82]

множества реакций первого порядка, в которой участвуют молекулы асфальтенов, являющиеся наименее активными [7, 27]. Выражение второго порядка является целесообразным приближением в проектных расчетах.

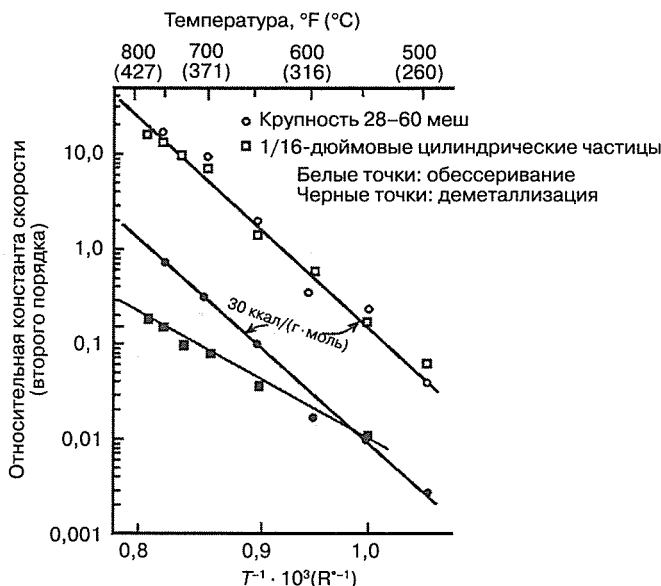
Однако в случае сырья с высоким содержанием металлов кинетике реакции деме­тал­ли­зации необходимо уделить большее внимание. Так, нужно прогнозировать не только содержание металлов в продукте, но и влияние реакции на срок службы катализатора. Большинство видов сырья в условиях реакции деме­тал­ли­зации образует сульфиды металлов. Отложение этих продуктов реакции в пустотах слоя катализатора может привести к сильному росту перепада давлений в слое. Если реакция происходит в порах, отложение сульфидов в конечном счете деактивирует катализатор. На рис. 14.1.9 показаны также кинетические данные реакции деме­тал­ли­зации атмосферного остатка тяжелой аравийской нефти. Приведены суммарные данные для никеля и ванадия, хотя в их индивидуальном поведении существуют тонкие различия. Для их описания вновь лучше всего подходит выражение второго порядка. Как и в случае обессеривания, это,



**Рис. 14.1.9.** Кинетика реакций обессеривания и деметаллизации атмосферного остатка тяжелой аравийской нефти [14]

вероятно, слишком сильное упрощение конечного механизма реакции. Тем не менее оно применимо в большинстве аспектов проектирования.

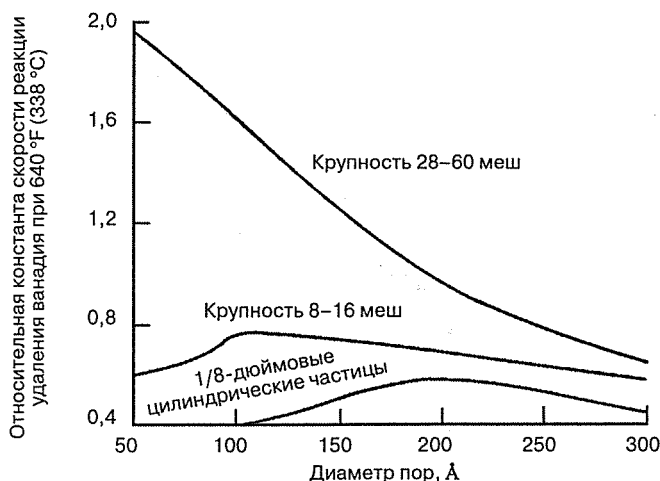
На деметаллизацию такого типа влияет диффузия реагентов через поры катализатора. Для исследования этого явления проводились опыты при различном гранулометрическом составе катализатора. Результаты показаны на рис. 14.1.10. График изображает зависимость констант второго порядка скорости реакций обессеривания и деметаллизации от температуры для катализатора с цилиндрическими частицами диаметром 1/16 дюйма и для того же катализатора, размельченного до крупности 28–60 меш. Данные обессеривания не обнаруживают существенной зависимости от размера частиц во всём рассматриваемом интервале температур. Но на данные деметаллизации поровая диффузия при температурах выше 550 °F (288 °C) накладывает существенные ограничения. У размельченного катализатора выше как активность, так и энергия активации (изменение скорости реакции с температурой). Деметаллизация остатков — процесс, регулируемый скоростью диффузии.



**Рис. 14.1.10.** Кинетика реакций обессеривания и деметаллизации атмосферного остатка тяжелой аравийской нефти: влияние температуры и размера частиц [14]

Теория, применяемая для описания изотермических реакций в пористой каталитической среде, была выдвинута Тилем [94] и развита Уилером [102], Уэйзом [101] и другими (см., например, [50] и [79]). Она утверждает, что эффективность катализатора зависит от отношения истинной скорости реакции к скорости диффузии реагентов. Для представления этого отношения в безразмерном виде используется модуль Тили. Многие экспериментаторы [56, 57] сопоставили данные гидроочистки с этой теорией. *ChevronTexaco Research* исследовала влияние размеров пор и частиц катализатора на гидродеметаллизацию остатка босканской нефти [11]. Применялись катализаторы одного и того же состава с однородным распределением размеров микропор. Все катализаторы испытывались при одних и тех же давлении и температуре. Данные деметаллизации хорошо согласовывались с теорией поровой диффузии, так что оказалось возможным делать прогнозы, выходящие за пределы полученной базы данных. На рис. 14.1.11 показаны теоретические кривые зависимости активности от диаметра пор, причем размер частиц катализатора играет роль параметра.

График, построенный в предположении, что удельная площадь поровой поверхности составляет  $0,5 \text{ см}^2/\text{г}$ , показывает, что оптимальный для активности катализатора диаметр пор зависит от диаметра частиц. Наиболее активен катализатор с частицами малых размеров и порами малого диаметра. Самоочевидно, что для реакции, ограниченной поровой диффузией, оптимален катализатор с частицами малых размеров и высокой удельной площадью поровой поверхности. Однако иногда приходится делать выбор в пользу крупных частиц (по соображениям перепада давлений в реакторе с неподвижным слоем или скорости псевдоожижения в реакторе с кипящим слоем). Как бы то ни было, для частиц всякого размера существуют оптимальные удельная площадь поровой поверхности и диаметр пор. Важно также количество гидрирующего компонента в исходном катализаторе [35]. Как указали Спрай и Соьер [86], для всякого сорта сырой нефти су-



**Рис. 14.1.11.** Теоретические кривые влияния диаметра пор и размера частиц катализатора на кинетику демееталлизации остатка босканской нефти [11]

существует свое сочетание размера частиц и пористости, дающее максимальную активность катализатора.

Было высказано предположение [4], что максимальную активность предоставляет комбинация узких пор, обеспечивающих достаточную удельную площадь поровой поверхности, и широких пор (более 100 Å), облегчающих доступ к этой поверхности. Другие [73] показали, что среди катализаторов с одними и теми же значениями удельной площади поровой поверхности и пористости наибольшую активность имеют те, у которых размеры пор распределены однородно.

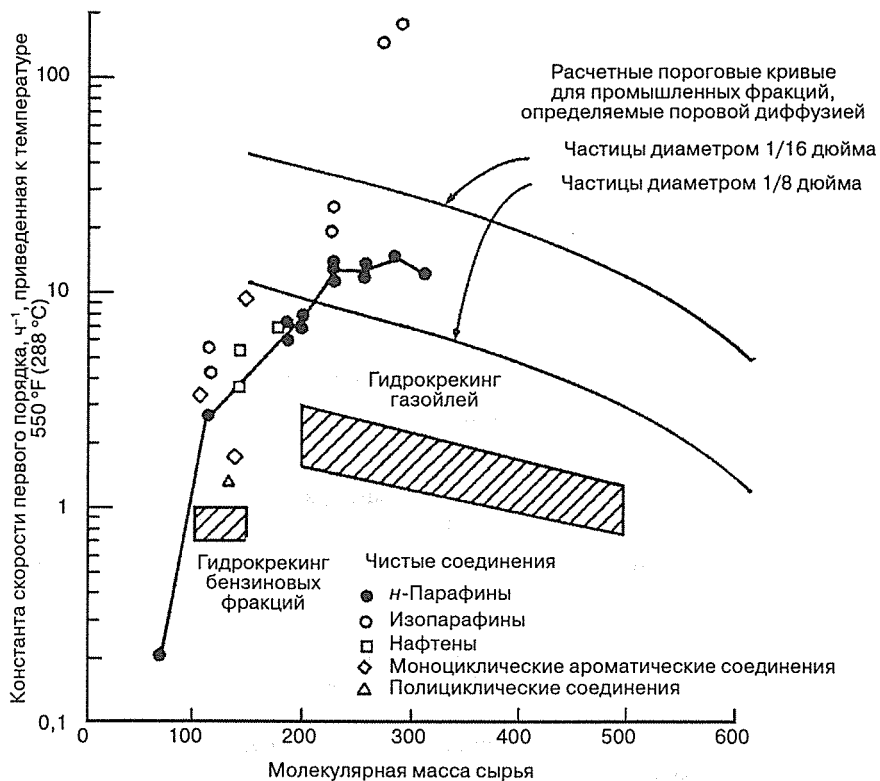
**Кинетика реакций гидрокрекинга.** Была проделана значительная работа по исследованию кинетики реакций гидрокрекинга. Общеизвестно, что скорость реакции является переменной первого порядка по отношению к углеводородному реагенту. Целесообразно рассмотреть два типа катализаторов гидрокрекинга:

- сильнокислотные катализаторы, предназначенные для переработки относительно чистого сырья — легких бензиновых фракций или более тяжелого сырья, которое уже прошло глубокую гидроочистку (для этой цели часто используют цеолиты);
- слабокислотные катализаторы с высоким отношением гидрирующей активности к крекирующей, способные гидрокрекировать сырьё, еще не прошедшее гидроочистку (применяются аморфные катализаторы или катализаторы с минимальным содержанием цеолитов).

На рис. 14.1.12 показано влияние молекулярной массы сырья на скорости реакций, наблюдаемые в присутствии сильнокислотных катализаторов гидрокрекинга. Эти данные, полученные на аморфных катализаторах, иллюстрируют значимость природы и молекулярной массы сырья.

Для некоторых углеводородов показаны скорости реакции первого порядка, приведенные к постоянной температуре и давлению. Точки, соответствующие *n*-парафинам, соединены линией. Также показаны точки, соответствующие изопарафинам, нафтенам, ароматическим углеводородам и полициклическим соединениям.

Константы скорости для чистых соединений измерены на катализаторе с крупностью частиц от 20 до 28 меш и отражают истинные скорости (то есть значения скорости, осво-



**Рис. 14.1.12.** Сравнение лабораторных и промышленных значений скоростей реакций гидрокрекинга для катализаторов высокой кислотности

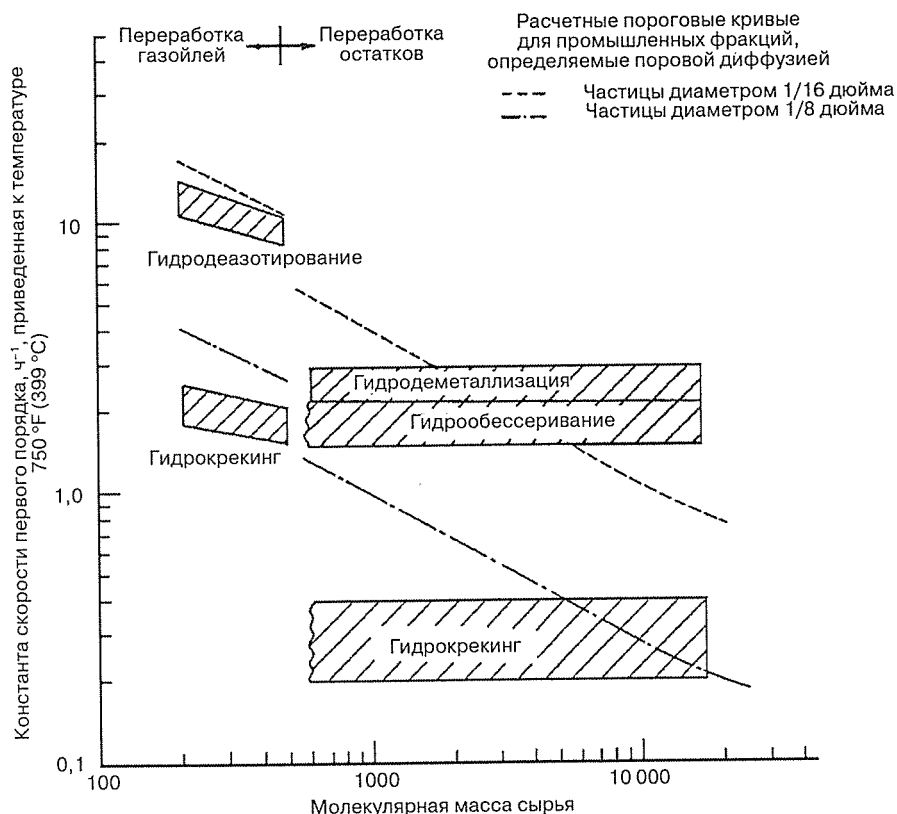
божденные от влияния диффузии). Для катализаторов с размерами частиц 1/8 и 1/16 дюйма построены расчетные пороговые кривые поровой диффузии. Кривые показывают приблизительные значения констант реакции, выше которых при указанных размерах частиц катализатора могут наблюдаться эффекты поровой диффузии. При расчете применялась теория поровой диффузии для реакций первого порядка [79].

Можно сравнить скорости лабораторного крекирования чистых соединений и промышленных данных крекирования широких нефтяных фракций. Данные промышленного крекирования бензиновых фракций согласуются с лабораторными. Скорости крекирования газойлей ниже и уменьшаются с увеличением молекулярной массы сырья. Вероятно, это вызвано тяжелыми ароматическими молекулами, ингибирующими кислотную функцию катализатора. Несмотря на это, тщательная балансировка функций гидрирования и крекирования дает катализаторы, эффективно действующие в экономически целесообразных условиях переработки. Эффекты влияния размеров частиц для таких катализаторов при промышленной переработке не наблюдаются, что согласуется с пороговыми кривыми влияния поровой диффузии.

На рис. 14.1.13 показано влияние молекулярной массы на константы скоростей реакций гидропереработки, наблюдаемое для типичных катализаторов с пониженной кислотной и повышенной гидрирующей активностью. Остатки гидрокрекируются при-

мерно в 10 раз труднее, чем газойли. Это объясняется присутствием в остатках крупных асфальтеновых молекул. На рисунке представлены константы скоростей реакций превращения для прямогонных остатков с широким спектром молекулярных масс. Другие эксперименты по кинетике реакций гидропереработки показали [82], что если тяжелые асфальтеновые молекулы перерабатываются сами по себе, то наблюдаются значительно более низкие скорости реакций. Остатки деасфальтизации растворителями перерабатываются легче, чем прямогонные остатки. Константы скоростей реакций деазотирования газойлей и десульфуризации и демееталлизации остатков значительно выше, чем константы скоростей гидрокрекинга. Таким образом, эти неорганические примеси можно избирательно удалить при минимальном гидрокрекинге исходных молекул.

На рис. 14.1.3 также представлены две расчетные пороговые кривые для поровой диффузии. Эти пунктирные линии показывают значения констант реакции, выше которых для катализатора с размером частиц 1/16 и 1/8 дюйма определяющую роль начинает играть поровая диффузия. При гидрокрекинге газойлей наблюдаемые значения константы скорости реакции недостаточно велики, что приводит к трудностям; это подтверждается промышленным опытом гидрокрекинга. Высокие значения константы ско-

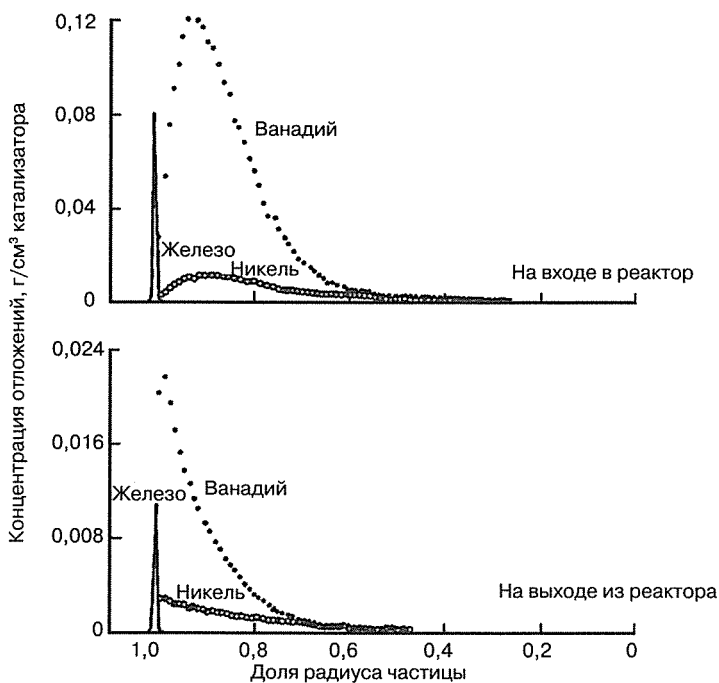


**Рис. 14.1.13.** Влияние молекулярной массы на константы скоростей реакций гидропревращения для катализаторов средней и низкой кислотности [82]

рости реакции деазотирования говорят о том, что при высоких температурах возможно появление проблем, связанных с поровой диффузией. Расчетные пороговые значения, при которых для катализатора с размером частиц 1/16 дюйма начинает проявляться поровая диффузия, подтверждают, что она заметно влияет на деметаллизацию и в меньшей степени — на обессеривание.

**Анализ отработанного катализатора.** Тщательный анализ отработанных катализаторов гидродеметаллизации помог численно выразить роль диффузии в реакции. На рис. 14.1.14 показаны примеры кривых отложений никеля, ванадия и железа на входе и выходе слоя катализатора [93]. Катализатор применялся для ГОО тяжелой аравийской нефти. Результаты анализа показали немало интересного. Железо, как правило, отлагается главным образом на внешней поверхности частиц, что отображается в виде тонкой полосы на кривых. Никель проникает в катализатор глубже, чем ванадий. Различия в структуре отложений вызваны разной активностью и диффузионной способностью металлоорганических молекул. Максимальная концентрация как никеля, так и ванадия наблюдается внутри частиц вблизи края; точка максимальной концентрации ближе к краю частиц на выходе реактора, чем на входе.

Тот факт, что максимальная концентрация никеля и ванадия наблюдается внутри частиц, трудно объяснить. Возможно, это связано с участием в реакции сероводорода ( $H_2S$ ) либо с образованием специфичных промежуточных продуктов реакции. Данный



**Рис. 14.1.14.** Типичные структуры отложений никеля, ванадия и железа в частицах катализатора ГОО [93]. (Атмосферный остаток тяжелой аравийской нефти, температура реакции 700 °F (371 °C), абсолютное парциальное давление водорода 1825 фунт/дюйм² (128 кг/см²), катализатор с цилиндрическими частицами диаметром 1/16 дюйма.)



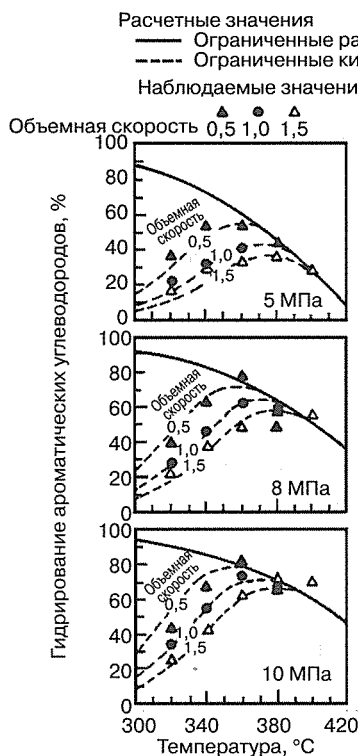
факт усложняет анализ данных, поскольку теория поровой диффузии и упрощенный механизм реакций не предсказывают внутренний максимум. Несмотря на это, интересно сравнить изменение максимальной концентрации отложений по направлению от входа к выходу слоя с изменением концентрации металлов в перерабатываемом сырье. При испытании, по результатам которого были построены кривые на рис. 14.1.14, средняя глубина удаления ванадия составила 58%, никеля — 42%. Максимальная концентрация отложений обоих металлов уменьшилась на выходе по сравнению со входом примерно на 80%, из чего следует, что деметаллизацию нельзя рассматривать как простую реакцию с кинетикой первого порядка. Изменение максимальной концентрации отложений оказалось близко к предсказываемому кинетикой второго порядка в предположении, что концентрации металлов в сырье и продукте на соответствующих краях слоя подходят к максимуму. Этот результат согласуется с кинетическими данными, показанными на рис. 14.1.9.

В реакторах с кипящим слоем, где катализатор находится в псевдооживленном состоянии и поддерживается в постоянном движении восходящими потоками жидкости и газа, никель и ванадий также отлагаются на катализаторе, но более однородно. Это объясняется тем, что в реакторе с кипящим слоем осуществляются периодическое добавление и отбор катализатора, призванные поддерживать его активность на требуемом уровне исходя из максимально допустимого содержания металлов в равновесном катализаторе в реакторе.

### Равновесие между гидрированием и дегидрированием

Гидрирование ароматических соединений важно как при гидроочистке, так и при гидрокрекинге. Эта реакция обратима, и равновесие между прямой и обратной реакциями может мешать достижению требуемой глубины насыщения в нормальных условиях. Гулли и Боллард [36] подытожили первые данные по равновесию реакции гидрирования ароматических соединений. Этой реакции благоприятствуют высокое парциальное давление водорода и низкие рабочие температуры. Для достижения той же глубины реакции при одинаковой температуре для высокомолекулярных ароматических соединений требуется большее парциальное давление водорода, чем для низкомолекулярных.

В некоторых процессах гидропереработки самые тяжелые нафтяные молекулы дегидрируются, в то время как более низкокипящие подвергаются десульфуризации. Это происходит при температурах конца цикла на установках гидроочистки вакуумных газойлей при низком давлении. Данный факт лежит в основе разработанного *British Petroleum* процесса *Autofining*, предназначенного для обессеривания ЛГ без использования внешнего источника водорода [72]. Хэнгстбек [39] предложил индекс гидрирования-дегидрирования для корреляции экспериментальных данных. Юи и Сэнфорд [104] исследовали кинетику гидрирования ароматических углеводородов для повышения цетанового числа ЛГ, с тем чтобы можно было получать чисто сгорающее дизельное топливо. Они измерили процент гидрирования ароматических углеводородов при различных значениях температур, давлений и времени выдержки (иначе говоря, объемной скорости подачи сырья). На рис. 14.1.15, заимствованном из их работы, показаны данные, полученные для ЛГ легкой аравийской нефти. Результаты были сопоставлены с кинетической моделью гидрирования ароматических углеводородов, в основе которой лежала простая обратимая реакция первого порядка. Итогом сравнения стала полная согласованность результатов и модели. Этот частный случай реакции ограничен равновесием при температурах выше примерно 360 °С, когда рабочее давление составляет от 5 до 10 МПа.



**Рис. 14.1.15.** Наблюдаемые и расчетные значения глубины гидрирования ароматических углеводородов при различных рабочих условиях (газойль легкой аравийской нефти) [104]

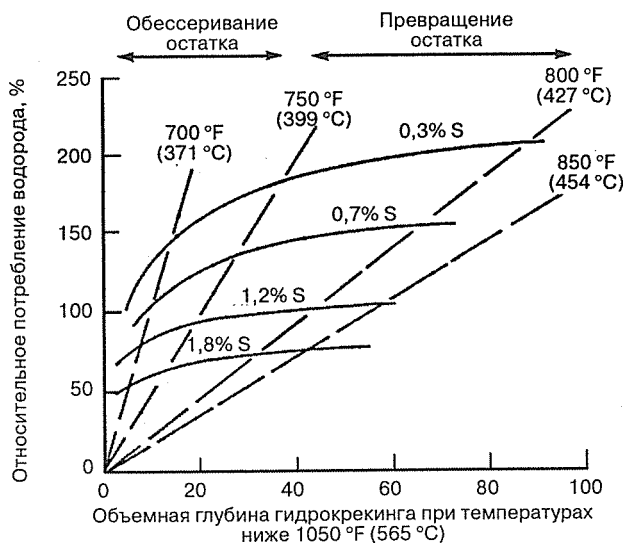
По этой причине расход водорода соответствует глубине насыщения. Таким образом, потребленное количество водорода вначале растет, а затем, при повышении рабочих температур, уменьшается. Наиболее важным параметром при проектировании такой установки является парциальное давление водорода. Оно должно быть достаточно высоким, чтобы обеспечить достижение целевого цетанового числа, но не настолько, чтобы потреблять больше водорода, чем это необходимо. В этой связи очень важно оптимизировать использование водорода и иметь возможность ограничить его парциальное давление. В различных приложениях гидропереработки промышленно применяются как прямоточные, так и противоточные реакторы. Последние обладают определенными преимуществами над прямоточными реакторами (нисходящего струйного потока). Особое преимущество заключается в том, что непосредственно на выходе противоточного реактора в процесс поступает газ, обогащенный водородом высокой чистоты. В результате увеличиваются парциальное давление водорода и насыщающая активность, и это несмотря на то, что температура на выходе может оказаться выше, чем на входе. Способность давать возрастающий профиль парциального давления водорода для нисходящего потока жидкого реагента, движущегося противоточно восходящему потоку обогащенного водородом газа, эффективно изменяет положение равновесия реакции насыщения ароматических углеводородов, обеспечивая повышенную активность гидрирования для данного количества катализатора при данной температуре. Подробнее это описали Гамильтон, Балдассари и Дэйв [105].

### Селективность реакций

Современные НПЗ заинтересованы в контроле над селективностью процессов гидропереработки: иногда необходимо стимулировать одну химическую реакцию, подавляя ряд других. Процесс должен давать продукты, не выходя за пределы их допустимого качества и не потребляя сверх необходимого ценный водород. На селективность воздействуют изменением свойств катализатора и рабочих условий.

**Переработка остатков.** Когда реакция гидропереработки ограничена скоростью диффузии реагентов к активным центрам, всегда есть возможность влиять на селективность реакции изменением размера пор частиц катализатора. Хэнсли и Куик [38] указали, что для избирательной десульфуризации сырья с низким содержанием металлов можно использовать мелкопористый катализатор со средней активностью деметаллизации, тогда как для удаления металлов и асфальтенов при минимальных глубине удаления серы и потреблении водорода можно применять катализатор с крупными порами. Другие исследователи [43] связали селективность с коэффициентом распределения, получаемым на основании измерений профиля отложений никеля и ванадия в частицах отработанного катализатора. Этот коэффициент аналогичен коэффициенту эффективности в теории поровой диффузии.

На селективность катализатора может влиять и рабочая температура. Энергия активации для реакций гидроочистки значительно меньше, чем для реакции гидрокрекинга. Повышение температуры на установке ГОО, таким образом, повышает глубину гидрокрекинга относительно глубины гидроочистки. При этом, само собой, возрастает и расход водорода. Данные рис. 14.1.16 иллюстрируют различные стратегии эксплуатации, применявшиеся при переработке вакуумного остатка легкой аравийской нефти на установке гидропереработки в неподвижном слое [13]. Область ниже 40% глубины превращения соответствует нормальной гидроочистке, дающей низкосернистое котельное топливо или качественное сырьё для FCC.



**Рис. 14.1.16.** Потребление водорода при переработке остатков [13]. (Остатки аравийской легкой нефти с температурой кипения выше 1050 °F (565 °C), срок службы катализатора превышает 6 мес.)

Относительный расход водорода сопоставляется с глубиной гидрокрекинга. Реакции гидроочистки и гидрокрекинга имеют различную энергию активации, то есть их скорости по-разному реагируют на изменение температуры. Кривые показывают, как изменяется расход водорода от начала к концу в ряде циклов, осуществленных при постоянных, но различных уровнях содержания серы в продукте. Линии постоянной температуры показывают приблизительные уровни температур, требуемые для обеспечения по меньшей мере шестимесячного срока службы катализатора при различном содержании серы в продукте (от 1,8 до 0,3%). Можно видеть, что глубина гидрокрекинга в течение цикла существенно возрастает. Рост потребления водорода менее заметен, что говорит о снижении гидрирующей способности катализатора в течение цикла. Такая стратегия поддержания постоянства качества продукта минимизирует расход водорода.

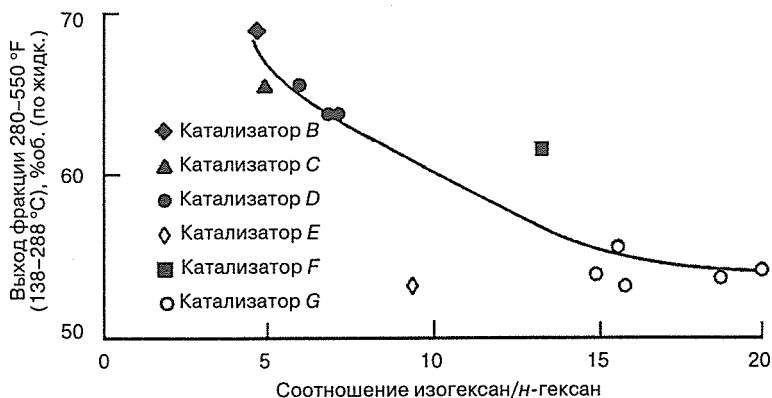
Другая стратегия эксплуатации, получающая распространение на промышленных установках [78], — максимизация глубины превращения в течение всего цикла. На рис. 14.1.16 ей соответствует вертикальная линия. Работа в низкотемпературных условиях начала цикла дает продукт с очень низким содержанием серы и требует большого расхода водорода. По мере загрязнения катализатора точка эксплуатации смещается на диаграмме вниз. Расход водорода падает, а качество продукта ухудшается. Разность избирательности в начале и конце цикла при гидропереработке остатков всегда достигает заметной величины. Стремясь максимизировать глубину гидрокрекинга при гидроочистке, производитель еще более увеличивает эту разность.

**Переработка дистиллятов.** При гидрокрекинге дистиллятов свойства катализатора заметно воздействуют на избирательность реакции. Они могут также влиять на структуру выхода и качество продуктов. Салливан и Мейер [90] представили результаты сравнения семи различных катализаторов (с различным отношением кислотной функции к гидрирующей), которые описаны в табл. 14.1.5. Так как все эти катализаторы классифицируются как сильнокислотные, их испытывали на ТГ калифорнийской нефти, которые уже были гидроочищены. Испытания проводились с рециркуляцией тяжелого продукта, так что он полностью превращался в реактивное топливо и более легкие продукты.

Таблица 14.1.5. Катализаторы экспериментального гидрокрекинга [90]

Обозначение катализатора	Гидрирующий компонент	Содержание металла, %масс.	Материал подложки
<i>A</i>	Палладий	0,5	Активированная глина (низкой кислотности)
<i>B</i>	То же	1,0	Аморфный алюмосиликат
<i>C</i>	»	0,2	То же
<i>D</i>	»	0,5	Активированная глина (средней кислотности)
<i>E</i>	»	0,5	Фюзит (фюзит)
<i>F</i>	»	0,5	Аморфный алюмосиликат (активированный)
<i>G</i>	Сульфидированный никель	10,0	Аморфный алюмосиликат

В центре внимания было октановое число легкой бензиновой фракции. Для нее высокое октановое число особенно желательно, так как низкокипящую бензиновую фракцию труднее облагородить, чем более высококипящие.



**Рис. 14.1.17.** Связь между выходом фракции 280–550 °F (138–288 °C) и соотношением изогексан/н-гексан при гидрокрекинге газойля калифорнийской нефти при температурах от 580 до 615 °F (304–324 °C) [90]

На рис. 14.1.17 показан выход реактивного топлива в зависимости от соотношения изогексан/н-гексан в получаемой легкой бензиновой фракции. Это соотношение хорошо коррелирует с чистым октановым числом по стандарту *F-1* для легких бензиновых фракций. Как правило, катализаторы, дающие наивысшее октановое число легкой бензиновой фракции, дают также самый низкий выход реактивного топлива. Катализатор *E* с подложкой из кристаллического фюзита давал несколько меньший выход реактивного топлива, чем катализаторы на аморфной подложке. Авторы воздействовали на селективность добавлением в сырьё соединений азота и серы. Избирательное подавление кислотных или гидрирующих центров показало, что выход жидких продуктов и октановое число легкой бензиновой фракции зависят от соотношения между активностью этих центров.

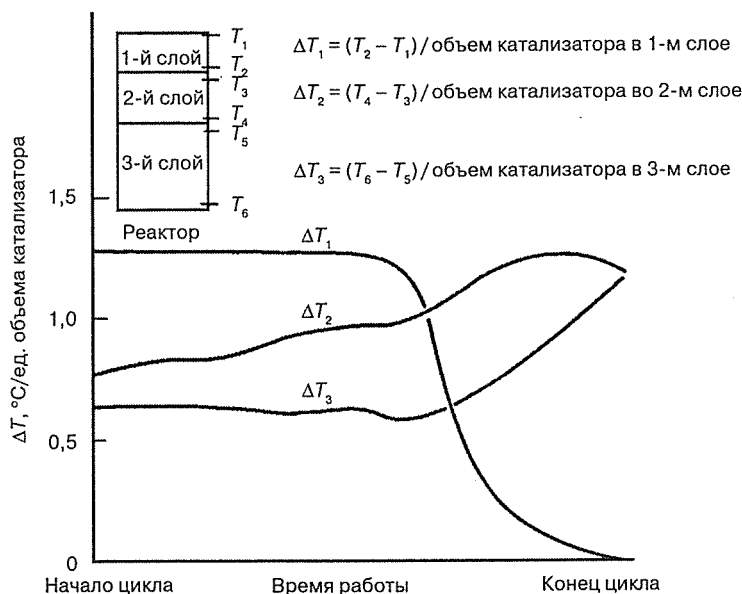
При переработке неочищенного сырья на слабокислотных катализаторах их свойства могут влиять и на избирательность к различным структурам выхода. Стейнгланд [87, 88] предложил кинетическую модель для расчета выхода продуктов гидрокрекинга. Модель реализована в виде большого числа содержащихся в сырьё различных молекул, представленных как последовательность фракций с шириной интервала кипения в 50 °F каждая. Реакция первого порядка крекирует каждую фракцию до серии более легких фракций. Влияние температуры кипения на скорость реакции описывается одним параметром. Два других параметра определяют, какие продукты образуются при крекинге каждой фракции. Конгруэнтность с экспериментальными данными была хорошей. Значения каждого из трех параметров зависят от типа катализатора и содержания парафинов в сырьё. Как правило, чем выше содержание парафинов, тем ниже общий выход жидких продуктов и выше выход легких газов.

Разработаны катализаторы гидрокрекинга, дающие различные соотношения средних дистиллятов и бензиновых фракций. Больший диаметр пор и большее отношение глинозема к силикатам в подложке катализатора приводят к большему выходу средних дистиллятов и меньшему — бензиновых фракций [12]. Менее трудоемкий способ изменить соотношение средних дистиллятов и бензиновых фракций на выходе установки гидрокрекинга — это модификация работы секции дистилляции продукта. Это будет рассмотрено ниже в разделе «Характеристики процессов».

**Стабильность и срок службы катализатора.** Приведем цитату из [15]: «Тот неоспоримый факт, что катализатор отнюдь не вечен, до сих пор не принимался во внимание. Общими причинами потери активности являются отравление сильной хемосорбцией примесей на активных центрах, закоксовывание или загрязнение из-за образования на его поверхности обедненных водородом углеродистых остатков, а также агломерация, в результате которой уменьшается площадь активной поверхности».

**Изучение гидропереработки остаточного сырья.** Деактивация катализатора при гидропереработке ЛГ обычно обусловлена коксообразованием. Предшественниками кокса являются наиболее тяжелые ароматические соединения сырья, а коксообразованию благоприятствуют высокие рабочие температуры и низкие давления. Установки проектируются на достаточно высокое давление, так что гидрирование предшественников кокса может ограничить загрязнение катализатора, что дает возможность продлить цикл его работы. При переработке тяжелого остаточного сырья деактивация происходит из-за его отравления металлами. Об одном из первых промышленных наблюдений этого явления сообщили Озаки, Сатоми и Хисамицу [70]. Наблюдая за ранней стадией работы установки гидрообессеривания остатков в неподвижном слое, спроектированной компанией *Nippon Mining Company Gulf*, они заметили волну отравления, перемещающуюся вниз по реактору (рис. 14.1.18). Волна неизменно вызывала снижение тепловыделения в верхнем слое, и для компенсации этого нижние слои приходилось эксплуатировать при повышенных температурах.

Проводилось множество исследований явления отравления. *ChevronTexaco* [93] выполнила анализ образцов катализатора с различным временем работы, отобранных на опытной установке в различных позициях по высоте реактора (см. рис. 14.1.20). На рис. 14.1.19 показано изменение пиковой концентрации ванадия в зависимости от времени в трех различных местах реактора.



**Рис. 14.1.18.** Изменение градиента температур в слоях реактора промышленной установки ГОО [70]

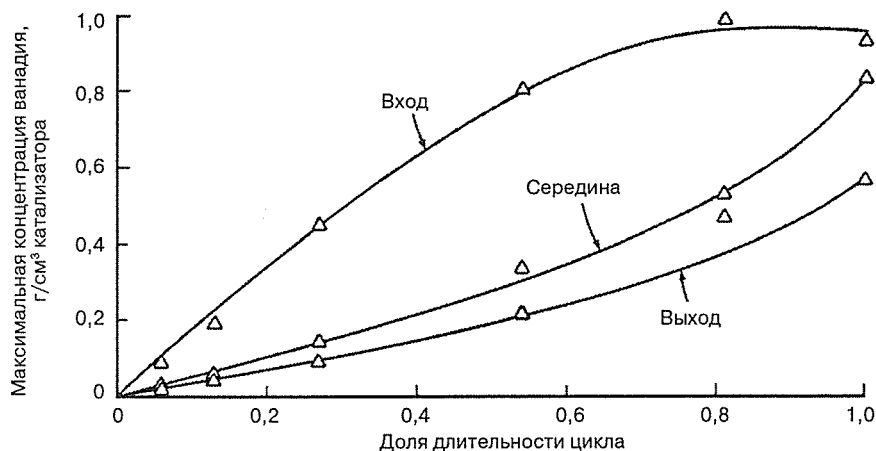


Рис. 14.1.19. Зависимость максимальной концентрации отложений ванадия от положения в реакторе и времени работы катализатора [93]

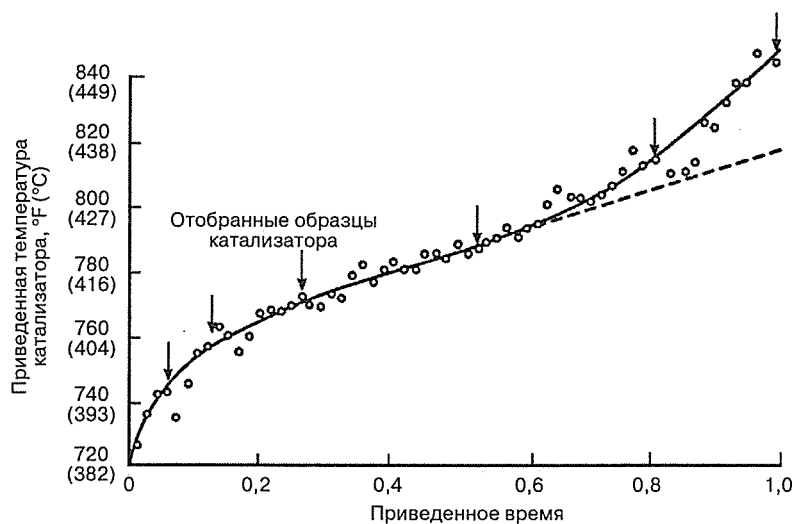
В упрощенном расчете отложений сульфида ванадия используется представление максимального отложения в верхней части слоя в виде мономолекулярных слоев числом от 5 до 12. Если отложение образовано  $V_2S_3$  и имеет плотность, равную плотности сульфида ванадия в массе, оно имеет толщину от 15 до 40 Å. Такое отложение существенно сужает поры катализатора с исходным диаметром от 100 до 200 Å, характерным для большинства катализаторов гидропереработки [30, 67].

Механическое закупоривание поровой структуры снижает коэффициент диффузии молекул реагента и, следовательно, увеличивает модуль Тилля для целевой реакции. Если реакция уже была близка к диффузионному пределу при свежем катализаторе, то естественно ожидать, что она станет диффузионно-ограниченной при загрязнении катализатора металлами. В таком случае для сохранения глубины превращения температуру пришлось бы поднимать с еще большей скоростью. Подобная ситуация типична для поздних стадий цикла работы установок гидропереработки (рис. 14.1.20). В другом эксперименте влияние закупоривания устьев пор на активность катализатора было измерено количественно. Слой катализатора, достигший типичного состояния конца цикла, был подразделен на шесть сегментов, и для каждого из них была независимо измерена константа второго порядка реакции десульфуризации.

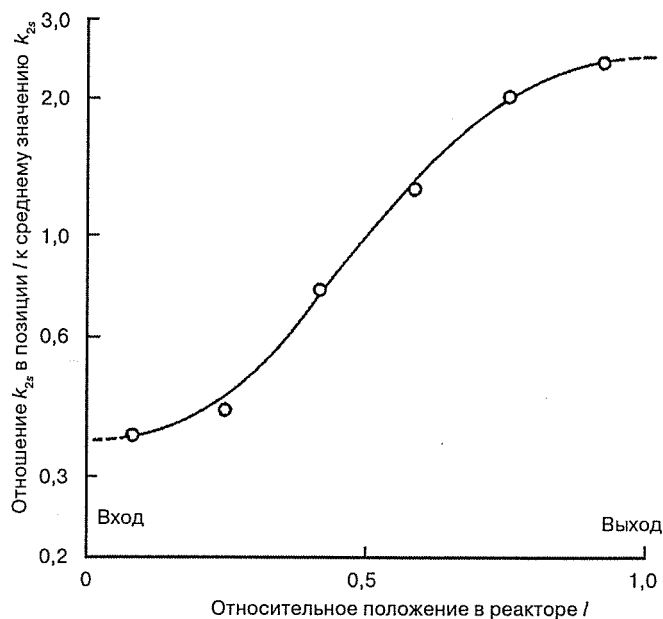
Был обнаружен впечатляющий профиль активности (рис. 14.1.21). Верхняя треть слоя практически бездействовала, имея активность немногим более одной трети от средней активности слоя и менее одной шестой от активности нижней его части. Нижняя треть слоя, хотя и деактивировалась значительно по сравнению со свежим катализатором, в целом избежала закупоривания пор и сохранила активность, достаточную для дальнейшей эксплуатации.

Эксперимент подтвердил описанные ранее промышленные наблюдения [70]. Закупоривание пор ведет себя как волна, которая по окончании возбуждения продвигается от входа реактора к выходу.

**Факторы, влияющие на закупоривание устьев пор.** Вступление волны закупоривания и быстрота, с которой она перемещается по слою, зависят от особенностей поровой структуры и распределения металлов по высоте слоя катализатора. Поровая структура



**Рис. 14.1.20.** Типичная кривая деактивации катализатора гидропереработки остатков [93] (обессеривание атмосферного остатка тяжелой аравийской нефти, содержание серы в продукте 1 %масс., катализатор с цилиндрическими частицами диаметром 1,6 мм)



**Рис. 14.1.21.** Зависимость активности катализатора в конце цикла от положения в реакторе [93] (обессеривание атмосферного остатка легкой аравийской нефти)



прямо определяет величину максимального локального нарастания отложений, при превышении которой начинает ухудшаться поровая диффузия. Максимальная концентрация отложений в частице катализатора в данный момент времени зависит от параметров процесса и вида катализатора. Чем однороднее внутричастичное распределение, тем ниже максимальная концентрация по прохождении заданного времени и тем позже вступление волны закупоривания. С другой стороны, скорость продвижения волны закупоривания зависит от однородности межчастичного распределения по высоте реактора. Чем однороднее это распределение, тем быстрее волна пересекает реактор. Этот простой принцип иллюстрируется следующим примером.

Для обессеривания атмосферного остатка тяжелой иранской нефти до одной и той же глубины в идентичных условиях были использованы два катализатора с одинаковыми свойствами, исключая размер частиц. Кривые их деактивации показаны на рис. 14.1.22. Вступление волны закупоривания вверху слоя произошло при этих испытаниях практически через одно и то же время, так как поровые свойства и условия переработки были одинаковыми (за исключением последующего температурного режима). Но скорости перемещения волны закупоривания через слой сильно различаются. Так как при меньшем размере частиц для отложения металлов доступна большая доля объема катализатора, в верхней части слоя скапливается больше металла и профиль концентрации металла резко падает. При пониженных концентрациях металлических примесей, воздействию которых подвергается нижняя часть слоя, для достижения предельного значения максимальной концентрации требуется больше времени и поэтому скорость перемещения волны закупоривания замедляется.

Для продления срока службы катализатора в некоторых проектах уменьшали размер его частиц. Испытания на опытной установке показали всю важность изучения явления деактивации катализатора на протяжении всего цикла его работы. Если бы испытания завершились по прохождении 20% длительности цикла, относительная расстановка катализаторов оказалась бы противоположной.

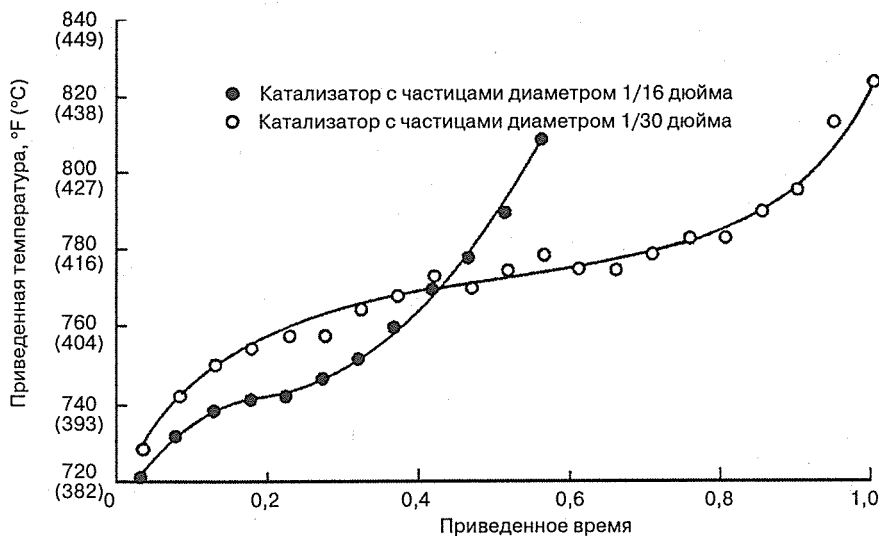


Рис. 14.1.22. Влияние размера частиц катализатора на его деактивацию [93]. (Атмосферный остаток тяжелой иранской нефти, содержание серы в продукте 0,5 %масс.)

**Факторы, влияющие на начальную деактивацию катализатора.** Деактивацию, происходящую до вступления волны закупоривания устьев пор, охарактеризовать труднее, и существуют разногласия относительно того, чем она главным образом вызывается — коксом или металлами.

На ранних стадиях цикла гидропереработки часть поверхности частиц катализатора переходит из своего первоначального состояния в поверхность, образованную смесью сульфидов никеля и ванадия. Хотя эти сульфиды и обладают определенной каталитической активностью гидрирования, они значительно менее активны, чем свежий катализатор. В этих условиях температуру катализатора приходится повышать, чтобы удерживать глубину превращения на постоянном уровне. Такая форма *частичного отравления поверхности* может оказаться главной причиной деактивации на ранних стадиях цикла. Как показывает рис. 14.1.20, период начальной деактивации катализатора характеризуется высокой, но снижающейся скоростью, асимптотически приближающейся к постоянной величине по прохождении четверти длительности цикла. Такое поведение является логичным следствием предложенного механизма частичного отравления поверхности, если последующие слои отлагающейся примеси обладают той же каталитической активностью, что и исходный монослой.

Вблизи наружной поверхности частиц катализатора быстро возникает зона с высоким содержанием кокса. По мере отложения металлов скорость коксообразования в этой зоне медленно снижается и возмещается ускорением коксообразования внутри частиц. Так как начальное отложение кокса происходит параллельно с отложением металлов (причем оба процесса обусловлены, вероятно, присутствием высокомолекулярных соединений), трудно однозначно определить, какая из этих примесей ответственна за начальную деактивацию катализатора. Однако есть несколько аргументов в пользу того, что основной причиной деактивации являются металлоорганические соединения, по крайней мере при содержании металлов в сырье от 10 г/т. По-видимому, длительность периода начальной деактивации зависит от концентрации металлоорганических соединений, а не от концентрации предшественников кокса в сырье (измеряемой коксуемостью по Конрадсону). Период ускоренного отложения кокса короче, чем весь период начальной деактивации, и в течение всего этого времени отложившийся кокс подвергается сложным изменениям. С другой стороны, отложения металлов нарастают монотонно, и время, необходимое для образования мономолекулярного их слоя во всем объеме реактора, сравнимо с длительностью периода начальной деактивации. Имеется ряд как экспериментальных, так и теоретических исследований, направленных на разработку математических моделей, описывающих деактивацию катализатора при гидропереработке остатков [62, 64]. Проблема имеет весьма важное промышленное значение, так как в этих целях расходуется большой объем катализаторов. Продление срока службы катализатора снижает затраты на переработку единицы сырья.

### Многокатализаторные системы

По мере улучшения понимания реакций гидроочистки и гидрокрекинга получали признание преимущества многокатализаторных систем. В настоящее время они широко применяются для достижения производительности, оптимальной по отношению к расходу водорода и целям гидропереработки. Многокатализаторные системы особенно эффективны при переработке тяжелого сырья, когда удаление примесей можно осуществлять в защитном слое, чтобы предохранить от загрязнения основной катализатор. Они применяются также при гидроочистке пиролизных бензиновых фракций, где одна сту-

пень предназначается для насыщения инденов и диолефинов, а другая — олефинов и для обессеривания бензиновой фракции [5]. При гидропереработке дизельных фракций на первой ступени для удаления серы и азота, повышения цетанового числа, улучшения низкотемпературных характеристик и даже для смещения профиля дистилляции (снижения температуры выкипания) промышленно применяются катализаторы на простых металлах, а на второй ступени (в целях гидрирования ароматических соединений) — катализаторы на благородных металлах.

При ГОО многокатализаторные системы — обычное явление [42]. В типичной ступенчатой системе катализатор, избирательный к металлам, защищает катализаторы в нижележащих слоях реактора от закупоривания устьев пор частиц. Нижележащие катализаторы нужны для удаления серы и углеродного остатка, а также для уменьшения молекулярной массы.

Ингибирующее действие, оказываемое тяжелыми ароматическими соединениями на реакции гидрокрекинга, также обуславливает необходимость двухкатализаторной системы. Первым в такой системе часто является обычный катализатор гидроочистки, реже — катализатор гидрокрекинга умеренной кислотности. Этот первый катализатор гидрирует ароматические соединения, удаляет серу и азот, а также осуществляет частичный крекинг до легких продуктов в случае, если это катализатор гидрокрекинга. Второй катализатор рассчитан на переработку очищенного сырья. На второй ступени иногда используют сильнокислотный катализатор, если главным продуктом является автомобильный бензин. Если же целевой продукт — средние дистилляты, на второй ступени лучше применять катализатор умеренной кислотности. Примеры получаемого в таких системах выхода продуктов рассмотрены в разделе «Характеристики процессов».

### Промышленные катализаторы

Упор на разработку катализаторов позволил успешно применять процессы гидропереработки для облагораживания тяжелых фракций. В табл. 14.1.6 приведены данные о промышленно производимых катализаторах гидропереработки вместе с примечаниями об их общих характеристиках. Данные представляют собой выдержку из *Oil and Gas Journal* от 11 октября 1993 г. В ответ на возросшую потребность в гидропереработке за последнее десятилетие разработано и промышленно внедрено множество новых катализаторов. Подобные обновленные сведения периодически публикуются в источниках, аналогичных *Oil and Gas Journal*.

Сведения о химическом составе и физических свойствах катализаторов являются, как правило, собственностью разработавших их компаний. Важные аспекты разработки таких катализаторов были обобщены рядом авторов [30, 67, 80]. В случае катализаторов ГОО первые работы были сосредоточены на типе глинозема, используемого как подложка для гидрирующего компонента, в качестве которого выбирались металлы восьмой группы и побочной подгруппы шестой группы [4]. По мере того как благодаря растущему объему опытных и промышленных данных обнаруживались новые аспекты деактивации катализаторов, стала более ясной та роль, которую играет поровая диффузия. Были разработаны катализаторы с частицами меньших размеров и уникальной формы [74]. Из-за высокой концентрации металлических ядов в остатках расход катализаторов сравнительно высок по сравнению с переработкой дистиллятов. Поэтому усилия сосредотачивались на дешевых катализаторах. Также проводились работы по регенерации отработанных катализаторов гидропереработки остатков [21].

Таблица 14.1.6. Промышленно производимые катализаторы гидропереработки

Категория	Число поставщиков	Число катализаторов	Примечания
Гидроочистка (без гидрокрекинга)	13	167	Подложка — главным образом $Al_2O_3$ . Более 40% — формованные катализаторы. Никельмолибденовые катализаторы более распространены, чем кобальтово-молибденовые. Около 7% содержат благородные металлы
Гидрооблагораживание (глубина гидрокрекинга 10% и менее)	16	177	Около половины предназначены для остаточного сырья. Более 40% — формованные катализаторы. Никельмолибденовые катализаторы более распространены, чем кобальтово-молибденовые
Гидрокрекинг (глубина гидрокрекинга 50% и более)	14	80	Около 35% содержат цеолиты. Молибденовые катализаторы более распространены, чем вольфрамовые
Мягкий гидрокрекинг	13	38	Никельмолибденовые катализаторы более распространены, чем кобальтово-молибденовые

*Примечание:* к формованным относятся катализаторы с более высокой удельной площадью поверхности, чем обычные с цилиндрическими частицами.

*Источник:* Oil and Gas Journal, Worldwide Catalyst Report, Oct. 11, 1993.

Фактор поровой диффузии важен и при разработке катализаторов гидрокрекинга. Здесь преследуется иная цель, чем при разработке катализаторов ГОО. Вместо того чтобы приспособлять катализаторы к переработке наиболее крупных молекул, содержащихся в сырой нефти, ищется оптимальный путь использования кристаллических алюмосиликатных цеолитных материалов с мелкими порами, о которых впервые сообщалось в конце 1950-х гг. Цеолитные катализаторы гидрокрекинга обычно содержат гидрирующие компоненты на основе благородных металлов. Они активны в присутствии сероводорода и ввиду большого числа активных центров сохраняют активность в присутствии аммиака [54]. Они обычно дают более легкие продукты, чем аморфные катализаторы, и из-за малого размера пор малоактивны при превращении тяжелых ПАУ. Цеолитные катализаторы обладают уникальной избирательностью к некоторым реакциям, так как исключается проникновение в поры катализатора некоторых соединений и вступление их в реакцию. На этом основан первый процесс каталитической депарафинизации [23]. Корбетт [19] обобщил сведения о некоторых катализаторах ГОО, а также цеолитных.

Приблизительный срок службы катализаторов в исчислении количества баррелей переработанного сырья на фунт катализатора составляет 200 для гидроочистки, 40 для гидрооблагораживания и 100 для гидрокрекинга. Так как процессы гидропереработки остатков перерабатывают около 10 барр. сырья на фунт катализатора, рост объемов в этой области со временем привел к значительному повышению спроса на катализаторы.

## ПРОЕКТИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ

### Типичные условия переработки

Условия, при которых работает установка гидропереработки, сильно зависят от сырья. Парциальное давление водорода должно быть достаточно высоким, чтобы осуществлять частичное насыщение тяжелых ароматических молекул. Рабочая температура должна обеспечивать высокую скорость процесса, но перегрев может привести к промотированию нежелательных побочных реакций или превышению предельно допустимых значений для металла сосудов реакторов высокого давления. Правильный выбор объема катализатора гарантирует время выдержки, требуемое для превращения с достаточной глубиной при данных рабочих температуре и давлении.

В табл. 14.1.7 приведены типичные рабочие условия для ряда процессов гидропереработки [20, 99].

Таблица 14.1.7. Типичные рабочие условия процессов гидропереработки [20, 99]

Процесс	Расход водорода в н. у., фут <sup>3</sup> /барр. сырья	Объемная скорость	Температура, °F (°C)	Давление, фунт/дюйм <sup>2</sup>
ГБФ	10–50	2–5	500–650 (260–343)	200–500
Гидроочистка ЛГ	100–300	2–5	550–750 (288–399)	250–800
Гидроочистка средних газойлей	300–1000	0,5–2,5	600–750 (315–399)	600–1500
Гидроочистка ТГ	400–1000	1–3	650–800 (343–427)	2000–3000
ГОО	600–1200	0,15–1	650–800 (343–427)	1000–2000
Гидрокрекинг остатков	1200–1600	0,2–1	750–800 (399–427)	2000–3000
Гидрокрекинг дистиллятов	1000–2400	0,5–10	500–900 (260–482)	500–3000

### Реакторы

Легкие и средние газойли неизменно перерабатывают в реакторах с неподвижными слоями катализатора. Для тяжелого сырья разработана более широкая номенклатура реакторов. В них применяются катализаторы с мелкими частицами, что позволяет использовать преимущество высоких скоростей реакции без диффузионных ограничений. Ниже рассматриваются наиболее распространенные реакторные системы; особое внимание уделяется влиянию гидродинамики на кинетику реакций.

**Реакторы с неподвижными орошаемыми слоями.** В таких реакторах водород и углеводородное сырьё движутся вниз через один или несколько слоев катализатора. Типичная схема показана на рис. 14.1.23. В верхней части реакторов гидропереработки размещают тарелку распределения жидкости [97]. После каждого слоя устанавливаются тарелка сбора и охлаждения и тарелка распределения. Таким способом после каждого слоя восстанавливается распределение жидкости по сечению реактора.

Важно позаботиться о том, чтобы частицы катализатора как в промышленных, так и в опытных установках были смочены углеводородной фазой. Углеводороды должны находиться в тесном контакте с насыщенным водородом газовой фазой, чтобы сохранять однородное распределение растворенного водорода в углеводородной фазе. Саттерфилд [79] предложил приближённую зависимость, связывающую эффективность контакта

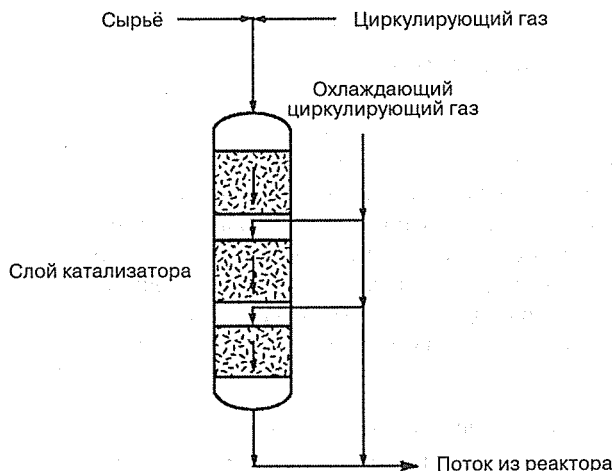


Рис. 14.1.23. Схема реактора с орошаемыми слоями [85]

с расходом жидкости через единицу сечения реактора. Для обеспечения 100%-ного контакта он рекомендовал удельный расход, равный  $5 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ . Хофманн [40] обобщил другие работы, посвященные изучению эффективности контакта. Ван Клинка и ван Донген [96] предложили малозатратный способ улучшения смачивания катализатора в опытных установках. Они разбавили слой катализатора, заполнив часть пространства между частицами последнего мелкими инертными частицами. При промышленной эксплуатации плотная загрузка катализатора [84] также способствует обеспечению однородного контакта. Такой способ загрузки приобрел важное значение при переработке дистиллятного сырья и, в частности, при снижении содержания серы до очень низких уровней (менее  $10 \text{ г/т}$ ). При переработке остатков плотная загрузка менее распространена, так как такое сырьё обычно содержит твердые примеси.

Помимо обеспечения хорошего контакта в масштабах опытной установки, крайне важно экстраполировать конструкцию орошаемых слоев на промышленные масштабы. Сравним, к примеру, гидродинамику опытного реактора высотой 1 фут ( $0,3 \text{ м}$ ) и промышленного реактора высотой 80 фут ( $24 \text{ м}$ ). Представим, что оба работают при объемной скорости 0,5, скорости подачи газа  $5000 \text{ фут}^3 \text{ в н. у.}$  ( $140 \text{ м}^3$ ) на баррель сырья и полном давлении  $2000 \text{ фунт/дюйм}^2$  ( $14,0 \text{ МПа}$ ). Чтобы глубина реакции в реакторах была одинаковой, время выдержки сырья в них также должно совпадать. Время выдержки в первом приближении пропорционально доле объема реактора, занимаемой жидкой фазой. Типичные значения относительного объема скелета катализатора и различных фаз для реактора орошаемого слоя показаны в табл. 14.1.8.

Таблица 14.1.8. Расчетные относительные объемы фаз в реакторах орошаемого слоя\*

Показатель	Значение
Скелет катализатора	0,24
Жидкая фаза	0,49
Газовая фаза	0,27

\* В предположении, что частицы катализатора имеют цилиндрическую форму, кажущаяся объемная плотность катализатора равна  $0,79 \text{ г/см}^3$ , поровый объем —  $0,53 \text{ см}^3/\text{г}$ .

Частицы катализатора занимают примерно 65% объема реактора. Оставшиеся 35% занимает межчастичное пространство. Частицы имеют пористую структуру, и занимаемый ими объем складывается из объема скелета катализатора и объема пор. При однородном потоке жидкого сырья и водорода через реактор жидкость занимает весь объем пор и часть пространства между частицами, которую в табл. 14.1.8 мы приняли равной  $0,2 \cdot 0,35 = 0,07$  объема реактора. Через остальной объем течет газовая фаза. Водород диффундирует из газа в жидкую фазу, достигая затем внутренней поверхности частиц катализатора, где происходит реакция.

При этих предположениях об относительном объеме жидкой и газовой фаз линейные скорости потоков и потеря давления на фут высоты реактора составляют:

	Опытная установка	Промышленная установка
Скорость жидкости, см/мин	0,5	40
Скорость газа, см/мин	8	640
Потеря давления, фунт/дюйм <sup>2</sup> на фут	0,000002	0,5

Так как мы хотим получить одну и ту же скорость реакции в реакторах, различающихся по высоте в 80 раз, линейные скорости различаются во столько же раз. Поскольку перепад давлений  $\Delta P$  в слое сильно зависит от линейной скорости потока, разность перепадов давлений в реакторах крайне велика. Перепад давлений в маломасштабном эксперименте нельзя измерить точно, так как он искажается краевыми эффектами. Поэтому результаты маломасштабного эксперимента не дают понять, повышается ли перепад давлений в течение цикла, как это подчас происходит в промышленных установках.

Как указывалось выше, хороший контакт легче достигается при более высоких линейных скоростях. Промышленная эксплуатация наверняка даст лучшие результаты, чем опытная. Если проигнорировать это обстоятельство, капитальные затраты могут оказаться выше, чем требуется в действительности. Кроме эффективности контакта, от линейной скорости может зависеть количество жидкости, удерживаемой в межчастичном пространстве слоя. Поэтому скорости реакций будут зависеть от масштаба эксперимента. В двухфазном потоке в неподвижном слое могут существовать различные режимы, что определяется относительными скоростями жидкости и газа, а также свойствами катализатора и масштабом эксперимента [40]. В некоторых режимах возможны пульсации перепада давления, существенно увеличивающие его среднее значение [92]. Проблемы вспенивания также учитывались в процессе исследований гидродинамики на таких жидкостях, как керосин, обессеренные и неочищенные газойли.

Эти трудности приучили разработчиков экстраполировать результаты, полученные на маломасштабных опытных установках, с большой осторожностью. Для успешного масштабирования новых процессов обычно необходимы установки полупромышленного масштаба.

**Реакторы с подвижным слоем.** На любом НПЗ работает по меньшей мере один реактор гидропереработки в неподвижном слое. Эти реакторы просты, надежны и вполне достаточны для переработки любых дистиллятов, требующих гидрирования.

Вместе с тем с самого начала гидропереработки остатков были выявлены отдельные ограничения в применимости неподвижного слоя катализатора. Очень высокое содержание никеля и ванадия в сырье требует более частой замены катализатора, что снижает коэффициент использования слоя. В остаточном сырье часто содержатся нерастворенные твердые частицы, что может повысить перепад давлений в слое и иногда уменьшить коэффициент загрузки установки.

Так как тяжелые сорта нефти с высоким содержанием металлов обычно обходятся дешевле легких, необходима большая гибкость, чтобы иметь возможность перерабатывать более трудные остатки. *ChevronTexaco* разработала реактор с подвижным слоем, улавливающий из остаточного сырья значительную часть примесей, с тем чтобы продлить цикл работы последующей установки гидроочистки. В процессе ОЗК, разработанном *Chevron Lummus Global (CLG)*, применяется слой избирательного катализатора деметаллизации, периодически перемещающийся в аппарате высокого давления вследствие отбора отработанного и добавления свежего катализатора. Сочетание процесса ОЗК с гидроочисткой в неподвижном слое дает гибкость, позволяющую оптимизировать закупки сырой нефти в целях максимизации прибыли.

Процесс ОЗК компании *CLG* был промышленно внедрен в Японии в 1992 г. [66]. Схема системы с реактором ОЗК показана на рис. 14.1.24.

**Реакторы с кипящим слоем.** Другой подход к решению проблем, связанных с переработкой тяжелых остатков, явили реакторы с кипящим слоем. Промышленно применяются два процесса гидрокрекинга остатков в кипящем слое. Это процесс *LC Fining* [16] компании *CLG* и процесс *H-Oil* [24]. Схема реактора с кипящим слоем представлена на рис. 14.1.25. В таких реакторах сырьё и водород движутся вверх, а катализатор поддерживается жидкостью во взвешенном состоянии, образуя разрыхленный (псевдооживленный, кипящий) слой. Сравнение характеристик таких систем с характеристиками реакторов неподвижного слоя приведено в табл. 14.1.9, опирающейся на данные [46].

Гидродинамика реакторов с кипящим слоем, определяющая их проектирование и работу, отличается от гидродинамики реакторов с неподвижным слоем. Частицы катализатора взвешены в жидкой фазе, а газовая фаза существует в виде дискретных пузырей, всплывающих в жидкой фазе.

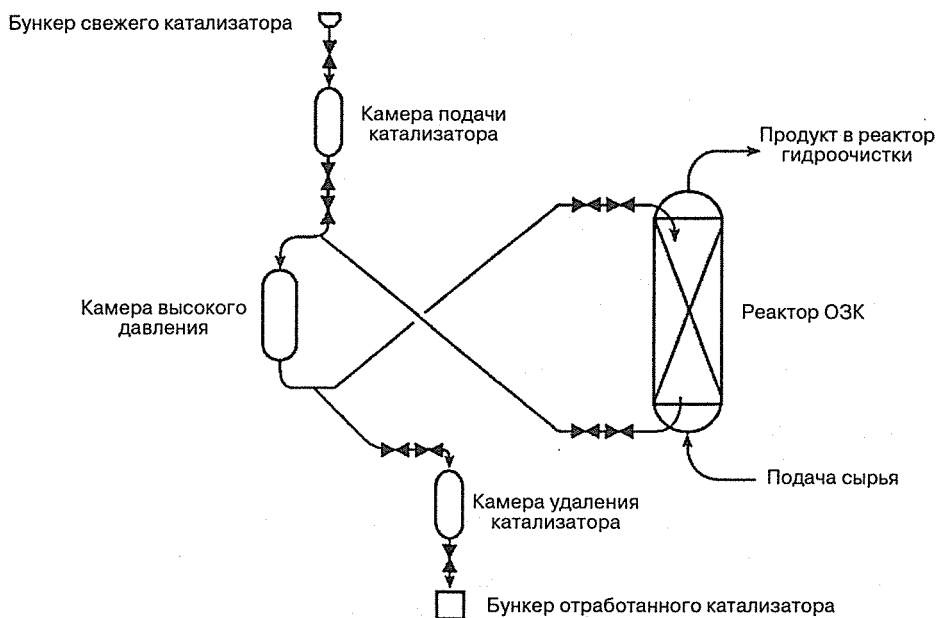


Рис. 14.1.24. Система с реактором ОЗК, разработанная компанией *Chevron Lummus Global* [66]



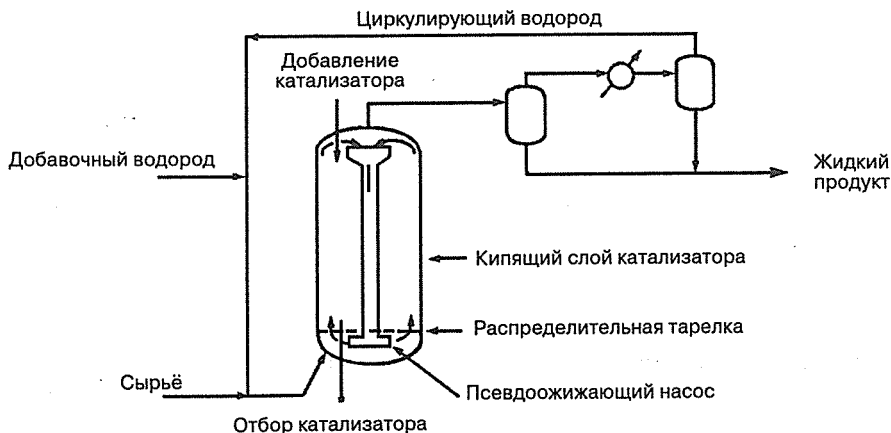


Рис. 14.1.25. Реактор с кипящим слоем [16]

Таблица 14.1.9. Сравнение характеристик реакторов с кипящим и с неподвижным слоем [46]

Особенности	Реактор с кипящим слоем	Реактор с неподвижным слоем
Непрерывная замена катализатора	Да	Да (с помощью технологии ОЗК)
Размеры реактора	Определяются глубиной превращения и удаления примесей	Определяются кинетикой реакций
Глубина превращения на один реактор	Ограничена смешением при рециркуляции	Определяется кинетикой реакций
Активность катализатора	Постоянная, определяемая скоростью добавления катализатора	Зависит от времени
Температура катализатора	Постоянная	Зависит от времени
Распределение температур	Однородное	Необходим охлаждающий газ
Выход и качество продуктов	Постоянные, определяемые активностью равновесного катализатора	Зависят от времени
Перепад давлений	Постоянный	Возрастает со временем
Предварительная обработка сырья	Нет	Обессоливание, фильтрование
Глубина превращения остатков	От средней до высокой	Низкая
Вспомогательные опорные данные для проектирования	Нормальные рабочие условия	Рабочие условия в конце цикла
Эксплуатационные качества	Высокая длительность пребывания в эксплуатации, остановка для обследования	Высокая длительность пребывания в эксплуатации, остановка для замены катализатора и/или обследования

**Технология гидропереработки в эмульгированной фазе.** Сообщалось [22] о ряде процессов гидропереработки, протекающих в эмульгированной фазе. Среди них можно отметить процессы *M-Coke* [6], *Aurabon* [1] и *CANMET* [53]. Эти процессы используют преимущество высокой активности, присущей частицам катализатора — еще более мелким, чем в реакторах с кипящим слоем.

Основная реакция термически возбуждается в жидкой среде, окружающей частицы катализатора. Катализатор гидрирует нестабильные радикалы, образующиеся в ходе этой реакции.

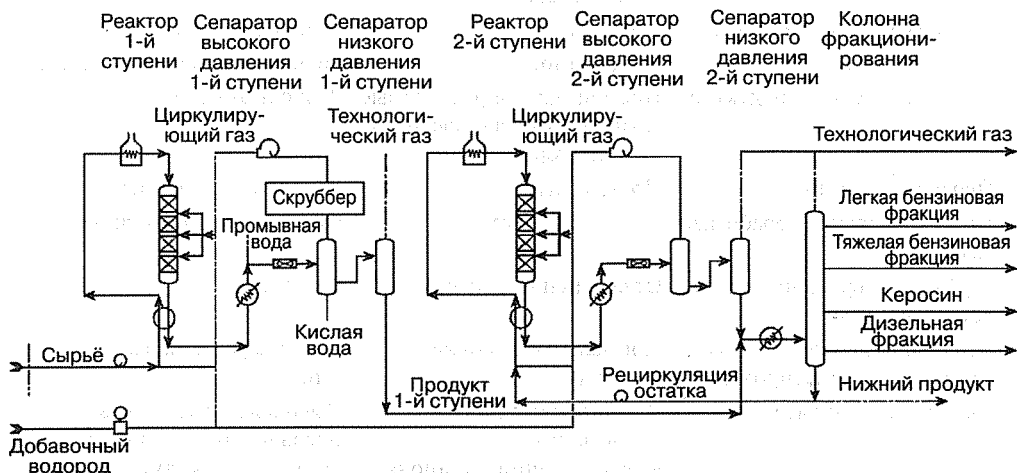
### Технологические схемы

**Гидрокрекинг.** Разработка специальных катализаторов и схем переработки, позволяющих эффективно эксплуатировать эти катализаторы, обусловили гибкость процесса гидрокрекинга. Практикуется оптимизация связей между процессом гидрокрекинга и другими процессами переработки, такими как каталитический риформинг и *FCC*.

Выбор схемы переработки для конкретного случая применения гидрокрекинга определяется качеством и количеством подлежащего переработке сырья, а также структурой выхода и качеством целевых продуктов. На рис. 14.1.26 изображена технологическая схема двухступенчатого процесса *ISOCRACKING* компании *CLG*. В процессе перерабатываются тяжелые прямогонные газойли с высоким выходом дизельного, реактивного топлива или бензиновых фракций.

На первой ступени гидропереработки осуществляются гидрирование тяжелых ароматических соединений сырья и удаление основных примесей — серы и азота. Полученный продукт гидрокрекируется во второй ступени. Граница кипения рецикулята выбирается так, чтобы максимизировать выход целевого продукта. Дистилляция может осуществляться как между ступенями, так и после второй ступени. В варианте с промежуточной дистилляцией (см. рис. 14.1.26) уменьшаются размеры второй ступени. Вариант конечного расположения позволяет глубже гидрировать легкие продукты.

На первой ступени большая часть затрат приходится на оборудование высокого давления в контуре реактора. В этой секции сырьё, доведенное до высокого давления,



**Рис. 14.1.26.** Упрощенная технологическая схема двухступенчатого процесса *Isocracker* компании *CLG* [12]

смешивается с циркулирующим водородом и подогревается в кожухотрубном теплообменнике продуктом из реактора. Затем смесь подается в печь, где нагревается до температуры реакции.

Реактор содержит несколько слоев катализатора, между которыми расположены устройства охлаждения и перераспределения. Продукт из реактора охлаждается в различных теплообменниках сначала свежим сырьем, а затем другими технологическими потоками, например сырьем колонны фракционирования. После окончательного охлаждения потока в воздушным холодильнике выделяющийся из него водород в сепараторе высокого давления можно компримировать и возвращать в процесс. Для поддержания парциального давления в контур реактора вводится добавочный водород. В поток перед подачей его в конечный воздушный холодильник вводится вода. Это позволяет предотвратить осаждение бисульфида аммония на холодных частях холодильника. Обогащенный водородом газ из сепаратора высокого давления пропускается через скруббер для удаления  $H_2S$ , если содержание серы в сырье высоко, и возвращается в реактор.

Углеводородный продукт из сепаратора высокого давления проходит через сепаратор низкого давления, где из него выделяется и отбирается сверху растворенный водород, а затем поступает в колонну фракционирования. По конструкции контур реактора второй ступени в целом аналогичен предыдущему, но обходится дешевле, так как благодаря снижению содержанию  $H_2S$  в перерабатываемом продукте его можно изготавливать из более дешевых материалов.

Нижний продукт сепаратора высокого давления возвращается на вход второй ступени. Интервал кипения возвращаемого продукта выбирается в зависимости от целевого продукта установки. Если требуется максимальный выход дизельного топлива, для рециркуляции отбирается погон с границей температуры выкипания около  $700^\circ F$  ( $370^\circ C$ ). Если же производится бензиновая фракция для получения ароматических углеводородов, эта граница возвращаемого продукта доходит до  $350^\circ F$  ( $177^\circ C$ ). Температурная граница выкипания возвращаемого продукта при максимальном производстве реактивного топлива или сырья для каталитического риформинга располагается между этими значениями.

Существует множество вариантов технологических схем двухступенчатых установок. Подогреватель двухфазного потока иногда заменяют печью с однофазным потоком [16]. Вместо двух циркуляционных компрессоров может применяться один. В этом случае разность давлений между ступенями мала и обусловлена лишь потерями давления в оборудовании. Спайт [85] кратко описал технологические схемы многих главных промышленных процессов.

Широко применяются одноступенчатые установки *ISOCRACKING*. В случае максимального производства дизельного топлива и скоростей подачи сырья менее 12 000 барр./сут затраты на одноступенчатую установку меньше, чем на соответствующую двухступенчатую. Схема такой установки аналогична схеме второй ступени на рис. 14.1.26. Эксплуатируются также одноступенчатые однопроводные установки *Isocracker*, схема которых схожа со схемой первой ступени двухступенчатой установки. Этот вариант является наименее затратным в смысле капиталовложений; он экономически целесообразен в том случае, когда нужен непревращенный (но глубоко гидроочищенный) тяжелый продукт. Такой продукт может использоваться как сырьё для FCC или этиленовой установки либо как компонент котельного топлива или смазочных масел.

Гидрокрекинг остаточного сырья может требовать другого подхода к технологической схеме. Примером является возможная схема для установки *LC Fining* [16], изображен-

ная на рис. 14.1.27. Горячий продукт из реактора испаряется в горячем сепараторе высокого давления; для формирования обогащенного водородом возвращаемого потока охлаждают лишь паровую фазу сепаратора. В этом варианте подача горячего жидкого продукта из реактора в колонну фракционирования дает экономию энергии. При этом исключаются проблемы, которые могут возникнуть при отделении водорода от вязкого тяжелого продукта в температурных условиях холодного сепаратора высокого давления. Установка оборудована колонной вакуумной дистилляции на линии продукта. Это дает возможность возвращать вакуумный газойль в процесс, если экономические условия того требуют. Заметим также, что на рис. 14.1.27 изображен вариант с подогревом жидких и газообразных реагентов в отдельных печах. В зависимости от требуемых глубины превращения и качества продуктов возможны различные схемы установки.

**Гидроочистка.** В тех случаях, когда гидрокрекинг менее важен, чем удаление примесей, или когда рециркуляция тяжелого продукта нецелесообразна (как при гидрокрекинге остатков тяжелых нефтей), применяется одноступенчатая однопроходная схема, подобная первой ступени установки, изображенной на рис. 14.1.26. За последнее десятилетие разработано множество вариантов такой схемы, которые применяются теперь в промышленных масштабах. В некоторых из них предусмотрено два последовательных прямоточных реактора с отводом тепла (в теплообменниках и/или охлаждением) и отпарной колонной для удаления легких фракций, сероводорода и аммиака между реакторами. Промышленно применяется также схема с двумя последовательными реакторами с отводом тепла и отпарной колонной между ними, в которой первый реактор является прямоточным, а второй — противоточным. Применение таких схем и их преимущества уже рассматривались в подразделах «Равновесие между гидрированием и дегидрированием» и «Многокатализаторные системы». Удаление некоторых низкокипящих продуктов реакции, легких фракций, сероводорода и аммиака между реакторами, а также регулирование условий реакции путем изменения температуры и введения дополнительного

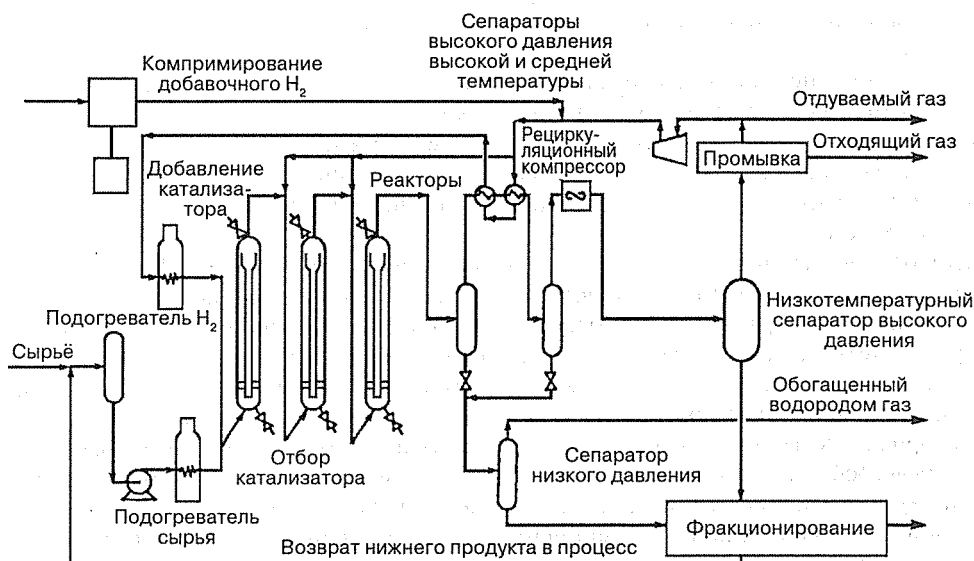


Рис. 14.1.27. Схема процесса LC Fining компании CLG [16]

количества обогащенного водородом газа дает возможность оптимизировать работу реакторов относительно конкретных целей гидропереработки.

### Факторы проектирования

Все решения, принимаемые при проектировании установок гидропереработки, исходят из экономического анализа баланса между изменением капитальных затрат и противоположным по знаку изменением эксплуатационных затрат. В немногих случаях существует трудность при принятии решения о дополнительных капиталовложениях с тем, чтобы повысить эксплуатационную гибкость установки. В этой связи должен постоянно проводиться экономический анализ, чтобы поддерживать оптимальный режим работы существующий установки. Кроме того, в проектах новых или реконструируемых установок должна учитываться возможность изменения требований к продуктам и/или качества сырья, что диктует необходимость соответствующего планирования и принятия решений на случай таких изменений еще на этапе проектирования.

**Основные проектные решения.** Наиболее дорогим элементом установки является оборудование высокого давления, поэтому оно учитывается в большинстве важных проектных решений. Выбор необходимого количества катализатора и уровня давлений в реакторной секции основывается на кинетике реакций, скорости потери активности катализатора и чистоте добавочного водорода. На проектный уровень давлений влияет также фактор качества продукта. Из табл. 14.1.7 следует, что для переработки более тяжелого сырья требуются и более высокие давления. Количество катализатора выбирается таким, чтобы рабочие температуры были достаточно низкими во избежание нежелательных побочных реакций и имелся резерв разности температур в начале и конце цикла, достаточный для обеспечения проектной длительности цикла работы катализатора (времени между регенерациями для установок с неподвижным слоем). Рабочие температуры должны быть ниже предельно допустимых для металла реакторов.

Необходимое число реакторов зависит от ряда факторов, перечисленных ниже.

- Перепад давлений в реакторе должен быть достаточно высоким, чтобы обеспечивать однородный поток и стабильные температуры, но в разумных пределах с точки зрения капитальных и эксплуатационных затрат. Задавшись перепадом давлений, можно определить площадь сечения реактора; она пропорциональна скорости подачи сырья.
- Реакторы максимальных размеров, которые способен изготовить их производитель, могут оказаться неприемлемыми. Может оказаться невозможной транспортировка реактора на НПЗ, в случае чего следует рассмотреть вариант изготовления его на месте. Применению очень тяжелых реакторов может препятствовать также состояние грунта.
- Производитель действует в рамках ограничений на диаметр и длину сосудов высокого давления.
- На многореакторных установках, в особенности предназначенных для переработки остаточного сырья, обычно сооружают более одной реакторной линии. Иногда эти линии представляют собой полностью независимые установки, что дает максимальную гибкость в эксплуатации. В других случаях линии имеют общие насосы подачи сырья, сепараторы высокого давления и рециркуляционные компрессоры.

**Энергосбережение.** Реакции гидропереработки являются экзотермическими. Этот факт нужно максимально использовать в рамках проекта. В теплообменнике сырьё

должно получать от продукта максимальное с точки зрения экономической целесообразности количество тепла, чтобы свести к минимуму расход топлива в печах. Для этого важен точный расчет количества теплоты, высвобождающейся в реакциях гидропереработки.

Джеффи [44] предложил способ прогнозирования тепловыделения путем отслеживания образующихся химических связей и сопутствующего связывания водорода важными классами углеводородов. Он выделил три важные категории: 1) крекинг или раскрытие колец насыщенных углеводородов с тепловыделением от 7 до 10 ккал на 1 моль связываемого водорода; 2) гидрирование ароматических углеводородов, дающее от 14 до 16 ккал теплоты на 1 моль водорода; 3) гидрирование олефинов, дающее от 27 до 30 ккал теплоты на 1 моль водорода. Суммарное тепловыделение зависит от распределения потребления водорода между насыщенными углеводородами, ароматическими углеводородами и олефинами. Концентрации связей различных типов в сырье и продуктах можно определить в маломасштабных экспериментах с помощью современных аналитических приемов. Посредством этого метода Джеффи добился хорошей «конгруэнтности» между предсказанными и измеренными значениями расхода водорода.

Есть и другие важные моменты, которые необходимо учитывать в суммарном тепловом балансе установки. Скорости подачи охлаждающего водорода между слоями должны быть сведены к минимуму сообразно с безопасностью эксплуатации, способностью поддерживать требуемое парциальное давление водорода и проектным сроком службы катализатора. Как и во всякой технологической установке, воздушные холодильники должны иметь минимально возможную мощность, а при проектировании выработки пара должен учитываться общий баланс пара на НПЗ.

Капитальные и эксплуатационные затраты, связанные с рециркуляционным компрессором, определяются потерями давления в контуре реактора. Проектирование слишком малого перепада давлений приведет к ухудшению теплопереноса в теплообменниках и неоднородности потока в самом реакторе. Важно точно рассчитать, какими будут потери давления и режим потока в отдельных элементах оборудования. Это особенно важно для реактора, на который приходится значительная часть суммарных потерь давления.

Хофманн [40] обобщил зависимости, предложенные для расчета потерь давления в реакторах с орошаемым слоем: «При низком газосодержании потери давления примерно такие же, как в случае однофазного газового потока. При более высоком газосодержании структура жидкости изменяется трением в газовой фазе, так что при переходе в область пульсирующего потока потери давления возрастают наряду со снижением уровня жидкого наполнения». На рис. 14.1.28 показаны различные режимы потока в системах с воздушной и водной фазами. Области представлены на графике, по осям которого отложены числа Рейнольдса жидкой и газовой фаз. Слева показана зависимость для эффективности контакта, подобная предложенной Саттерфилдом [79]. Тэлмор [92] исследовал область пульсирующего режима, в которой происходят колебания потерь давления. Он заметил, что в случае частичной пульсации суммарный перепад давлений в реакторе возрастает до двух раз. Очевидно, эту область следует по возможности избегать.

**Водород.** На современном НПЗ водород является важным ресурсом. Его часто получают из источников различной степени чистоты. Такие примеси, как метан в добавочном водороде установки гидропереработки, скапливаются в циркулирующем газе, пока в сепараторе низкого давления не установится равновесие. Количество метана, растворенного в жидком потоке, складывается из метана, поступающего вместе с добавочным

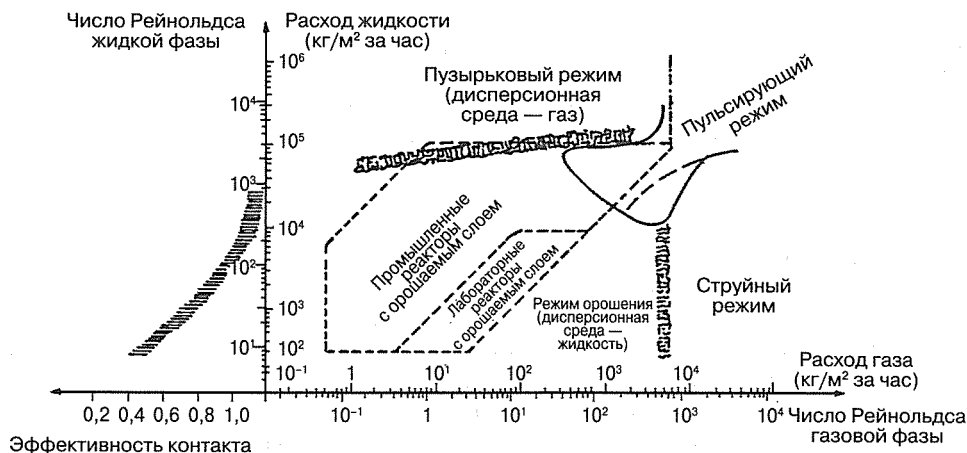


Рис. 14.1.28. Области режимов потока в реакторах с орошаемым слоем [40]

водородом, и метана, образующегося в реакторе. Степень влияния этого факта зависит от того, какая установка имеется в виду: новая или существующая. В обоих случаях кинетика реакций и скорость потери активности катализатора управляются парциальным давлением водорода в реакторе. Поэтому если добавочный водород загрязнен, новые установки придется проектировать на повышенные давления, что увеличивает капитальные затраты. Производительность существующей установки повышается, если чистота добавочного водорода становится больше проектной, и наоборот. Применяется множество способов повышения качества водорода, с тем чтобы улучшить экономические показатели работы установок гидрокрекинга и гидроочистки. В их число входят установки короткоциклового адсорбции при переменном давлении [100] и сепараторы с полупроницаемыми мембранами [9].

**Материалы.** Для нефтеперерабатывающей промышленности характерен высокий уровень безопасности в вопросах эксплуатации оборудования высокого давления. Особое внимание обращается на выбор конструкционных материалов, на контроль за изготовлением критически важных элементов оборудования и на применение методов эксплуатации, защищающих оборудование. Большинство реакторов имеют исполнение с горячими стенками, и для противостояния водородной коррозии необходимы низколегированные стали. Эрвин и Керр [25] составили подробный обзор 25-летнего опыта промышленного применения хромомолибденовой стали с содержанием 2,25% Cr и 1% Mo в толстостенных сосудах реакторов. Разработаны методики пуска и остановки, учитывающие отпускную и водородную хрупкость таких сталей. Сейчас в сосудах высокого давления используются более прочные стали с содержанием 3% хрома и другие, легированные ванадием стали.

При температурах выше 500 °F (260 °C) хромомолибденовая сталь с содержанием 2,25% Cr и 1% Mo недостаточно стойка к сероводородной коррозии. Действие последней сильно усугубляется присутствием водорода [31]. Для борьбы с ней оболочки реакторов и горячих теплообменников футеруют нержавеющей сталью. Из последней изготавливают также внутреннее оборудование реакторов и трубы теплообменников.

Другим элементом установок гидропереработки, подверженным коррозии, являются воздушные холодильники высокого давления, потоки в которых включают  $H_2S$  и амми-

ак в присутствии воды. Эту проблему исследовал Пил [71], предложивший правила проектирования и эксплуатации для борьбы с коррозией такого рода.

**Чрезвычайные ситуации.** Разработаны методики проектирования и эксплуатации, направленные на минимизацию температурных отклонений в реакторах гидропереработки и на принятие надлежащих мер в случае их возникновения.

Иногда в таких реакторах проявляются локальные зоны перегрева. Джеффи [45] объяснил их образованием зон низкой скорости потока. Он разработал математическую модель, учитывающую как подъем температуры при быстрой реакции жидкости рассматриваемой области, так и падение температуры при последующем смешении с более холодной окружающей жидкостью. Сопоставив результаты, даваемые моделью, с температурными профилями, полученными на основании промышленных данных, он рассчитал скорость медленных зон и их поперечную протяженность. Причинами образования медленных зон могут быть мелкие частицы катализатора, механические препятствия или отказ внутреннего оборудования реактора.

Одна из наиболее серьезных проблем на установках гидрокрекинга — неожиданная остановка рециркуляционного компрессора. Прекращение потока газа через реактор ведет к резкому росту температуры катализатора, так как теплота реакции не отводится из реактора. Разработаны эффективные методики выхода из такой ситуации. Как следует из рис. 14.1.29, на котором показаны органы контроля и управления установки гидрокрекинга, эти методы предусматривают подачу сырья в обход теплообменников, снижение подачи топлива в горелки печи и, возможно, прекращение подачи добавочного водорода. Гердес и другие [33] описали результаты, полученные на тренажере, предназначенном для подготовки операторов к действиям в таких ситуациях.

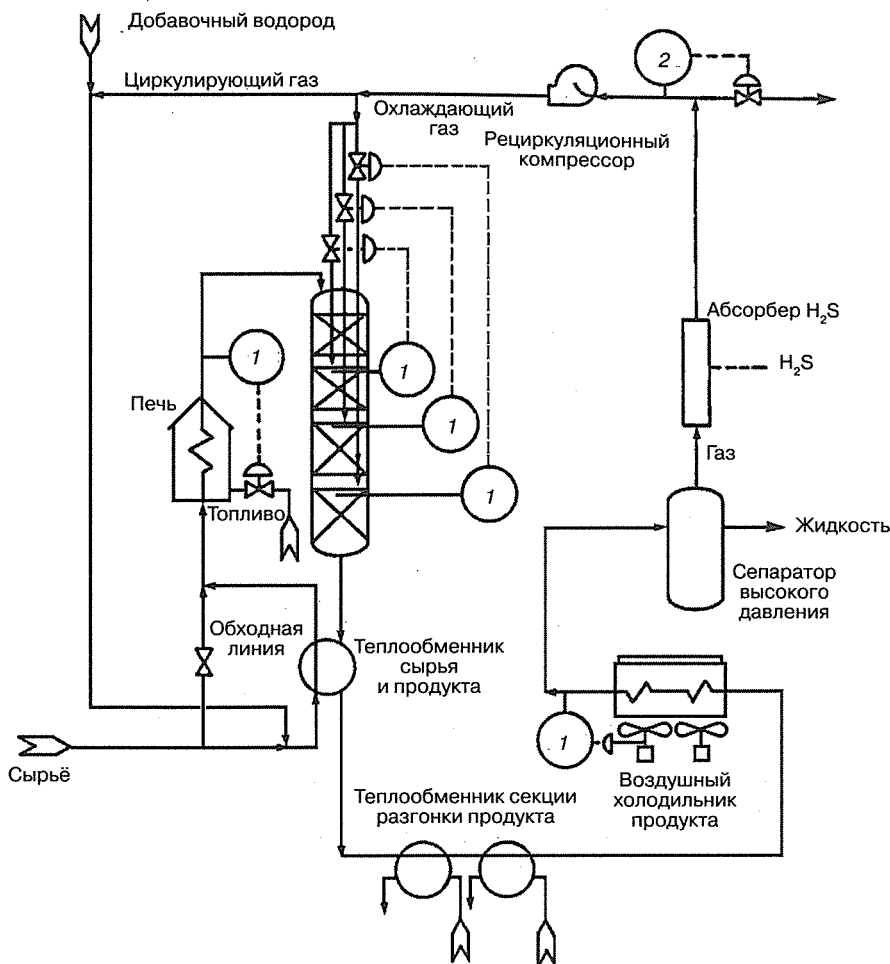
## ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССОВ

### Использование водорода

Гидропереработка, за исключением случаев очень низкого расхода водорода, увеличивает объем продукта по сравнению с объемом сырья. На рис. 14.1.30 этот факт проиллюстрирован различными ситуациями переработки тяжелых дистиллятов [82]. На графике показано относительное увеличение объема продуктов  $C_{5+}$  в зависимости от расхода водорода. Ниже значения 500 фут<sup>3</sup> в н. у. (14 м<sup>3</sup>) на баррель сырья данные взяты для режима гидроочистки, в котором при сравнительно низких парциальных давлениях водорода осуществляется избирательное обессеривание (см. выше подраздел «Типичные условия переработки»). В начале кривой имеет место уменьшение объема, так как объем производимых легких продуктов еще не успевает компенсировать снижение объема вследствие удаления серы.

Использование мягкого гидрокрекинга на существующих установках гидроочистки с привлечением сочетаний катализаторов с высокой кислотностью ведет к повышенному увеличению объема вследствие избыточного потребления водорода (рис. 14.1.30). Уровни давления на этих установках не позволяют связывать большее количество водорода вследствие того, что целевую реакцию ограничивает равновесие между гидрированием и дегидрированием. Однако при более высоких давлениях возможен значительный рост глубины гидрокрекинга, так что установка однопроводного гидрокрекинга, работающая на том же самом сырье, может производить 108 объемов продукта  $C_{5+}$  из 100 объемов вакуумного газойля, потребляя 1200 фут<sup>3</sup>/барр. водорода сырья в н. у. (214 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>). Максимальное увеличение объема достигается в рециркуляционном режиме работы с температурой кипения рециркулята от 700 до 735 °F (370–390 °C), что соответствует





**Рис. 14.1.29.** Органы контроля и управления на установке гидрокрекинга [33]:  
1 — дистанционный регулятор температуры; 2 — дистанционный регулятор давления

максимальному выходу дизельного топлива. Потребление водорода на установке гидрокрекинга с рециркуляцией может возрасти, если снизить температуру кипения рециркулята до величины, при которой начнется образование легких продуктов. Рециркулят с температурой кипения  $550^{\circ}\text{F}$  ( $288^{\circ}\text{C}$ ) максимизирует выход реактивного топлива при расходе водорода около 2000 фут<sup>3</sup>/барр. сырья в н. у. ( $356 \text{ м}^3/\text{м}^3$ ). Выход автомобильного бензина максимизируется при температуре кипения рециркулята  $380^{\circ}\text{F}$  ( $193^{\circ}\text{C}$ ), а ароматических углеводородов (путем каталитического риформинга) — при несколько меньшей температуре.

Для сырья с большим содержанием ароматических расход водорода и степень увеличения объема будут выше показанных на рисунке величин. Развивая эту тему, Скотт, Майер и Мейер [83] выдвинули предположение, что тяжелая бензиновая фракция, полученная гидрокрекингом, далее обычно подвергается каталитическому риформингу, в результате

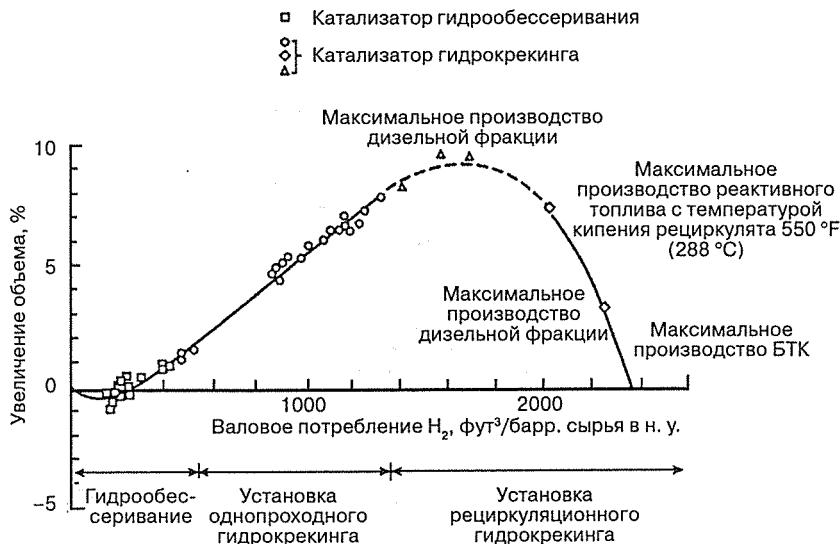


Рис. 14.1.30. Гидропереработка вакуумных газойлей ближневосточной нефти [82]

чего производится некоторое количество водорода. Кроме того, полученные при гидрокрекинге легкие газы могут служить сырьем для водородной установки, являясь потенциальным источником водорода. Если учитывать это обстоятельство и рассматривать не количество водорода, потребленное на установке гидрокрекинга, а чистый его расход, можно получить более полную меру эффективности использования водорода [83].

В табл. 14.1.10 приведено табличное выражение выхода продуктов для процессов гидропереработки, представленного на рис. 14.1.30. Перерабатываются всё те же вакуумные газойли ближневосточной нефти. Заметим, что это всего лишь примеры структуры выхода, имеющие целью проиллюстрировать возможные результаты гидропереработки. Структура выхода меняется при смене либо модификациях катализатора, схемы или рабочих условий процесса. Не существует зависимости, позволяющей заранее предсказать выход продуктов. Для обоснования прогнозов и экстраполяций необходимы экспериментальные данные.

## Качество продуктов

**Гидроочистка легких фракций.** Большая часть мировых мощностей гидроочистки перерабатывает легкие фракции. В табл. 14.1.11 приведены показатели процесса для случаев переработки прямогонных бензиновых фракций и их смеси с бензиновыми фракциями коксования. Сырьё очищается от серы и азота для того, чтобы установка каталитического риформинга могла его эффективно облагораживать. Расход водорода составляет менее 100 фут<sup>3</sup>/барр. сырья в н. у.

В табл. 14.1.12 приведены показатели процесса для случаев переработки керосина, дизельного топлива и дистиллятов FCC. Керосин гидроочищают для удаления серы и улучшения цвета и цветовой стабильности. Те же цели преследует гидроочистка дизельного топлива. Однако в случае с дизельным топливом важно также получить чисто сгорающий продукт с меньшей вероятностью эмульгирования при случайном контакте

Таблица 14.1.10. Выход продуктов при гидропереработке вакуумных газойлей ближневосточной нефти

Процесс	Гидрокрекинг			
	гидроочистка вакуумных газойлей	однопроходный	с рециркуляцией	с рециркуляцией
Температура кипения рециркулята, °F (°C)		725 (385)	550 (288)	380 (193)
Выход продуктов:				
C <sub>1</sub> -C <sub>3</sub> , %масс.	0,09	0,63	2,5	3,0
C <sub>4</sub> , %масс.	0,01	0,83	2,4	9,1
легкая бензиновая фракция, °F (°C)		C <sub>5</sub> -180 (C <sub>5</sub> -82)	C <sub>5</sub> -180	C <sub>5</sub> -180
выход, %об. (по жидк.)		2,0	6,6	15,1
тяжелая бензиновая фракция, °F (°C)		180-310 (82-154)	180-250	180-280
выход, %об. (по жидк.)	0,2	5,5	7,1	22,5
средние дистилляты, °F (°C)	350-550	310-655 (154-346)	250-725	280-550
выход, %об. (по жидк.)	7,1	35,5	96,8	68,8
тяжелый продукт, °F (°C)	> 650 (> 343)	> 655 (> 346)	> 725 (> 385)	> 550 (> 288)
выход, %об. (по жидк.)	93,0	61,6	0	0
химический расход водорода в н. у, фут <sup>3</sup> /барр. продукта	300	1135	1250	1350
				1650

Источник: данные опытной установки Chevron Texaco Research.

Таблица 14.1.11. Гидроочистка бензиновых фракций [5]

Характер сырья	Прямогонные фракции	Смесь прямогонных фракций и продуктов коксования
Плотность, °API	61,1	52,9
Температуры отгонки по ASTM D-86, °F (°C):		
НК	189 (87)	195 (91)
10%	198 (92)	232 (111)
50%	245 (119)	300 (149)
90%	300 (149)	400 (204)
КК	329 (165)	400 (204)
Содержание серы, %масс.	0,035	0,14
Содержание азота, г/т		35
Бромное число, г/100 г		10
Расход водорода в н. у., фут <sup>3</sup> (м <sup>3</sup> ) на баррель сырья	20 (0,56)	90 (2,52)
Показатели качества продукта:		
содержание серы, %масс.	0,0001	0,0001
содержание азота, г/т		1
бромное число, г/100 г		< 1
Выход продуктов:		
H <sub>2</sub> S в н. у., фут <sup>3</sup> (м <sup>3</sup> ) на баррель сырья	1 (0,028)	45 (1,26)
C <sub>1</sub> —C <sub>3</sub> в н. у., фут <sup>3</sup> (м <sup>3</sup> ) на баррель сырья	4 (0,11)	4 (0,11)
C <sub>4</sub> , %об. (по жидк.)	0,1	0,1
C <sub>5</sub> , %об. (по жидк.)	0,1	0,2
C <sub>6+</sub> , %об. (по жидк.)	99,8	99,9

с водой. Иногда установки сооружаются в целях переработки широких фракций дистиллятов. Если это так, то может потребоваться более глубокая гидроочистка дизельной фракции, чтобы получить удовлетворительную цветовую стабильность керосина. Обычно это не слишком затратно, так как дополнительный расход водорода и увеличение эксплуатационных расходов невелики. Дистиллят крекинга в примере представляет собой смесь тяжелого бензина и ЛГ FCC. Цель — удаление серы для получения низкосернистого печного топлива.

Вследствие ужесточения экологических законов во многих регионах мира производят низкосернистое дизельное топливо с низким содержанием ароматических углеводородов. Для получения низкосернистого дизельного топлива средние дистилляты, в число которых могут входить прямогонные атмосферные газойли, ЛГ FCC, коксования, висбрекинга и легкие вакуумные дистилляты, подвергают гидроочистке, снижая содержание серы до 10–50 г/т. Кроме того, гидроочистку применяют для повышения цетанового числа таких средних дистиллятов путем избирательного раскрытия колец и гидрирования ароматических компонентов. В некоторых случаях достигается снижение содержания ПАУ до 1–6 %масс. и даже снижение суммарного содержания ароматических углеводородов до величин менее 5 %масс. В зависимости от выбора катализатора и конструкции реакторной системы все эти цели (а также улучшение низкотемпературных

Таблица 14.1.12. Гидроочистка легких фракций [5]

Сырьё	Керосин	Дизельное топливо	Дистиллят крекинга
Плотность, °API	40,8	33,8	27,0
Температуры отгонки по ASTM D-86, °F (°C):			
НК	384 (196)	451 (232)	328 (165)
10%	397 (202)	511 (267)	377 (192)
50%	425 (218)	580 (304)	438 (226)
90%	487 (252)	637 (336)	535 (280)
КК	523 (273)	680 (360)	617 (325)
Содержание серы, %масс.	0,2	1,85	1,3
Содержание азота, г/т	3	400	9330
Высота некоптящего пламени, мм	19		
Бромное число, г/100 г			25,0
Расход водорода в н. у., фут <sup>3</sup> (м <sup>3</sup> ) на баррель сырья	30 (0,84)	175 (4,9)	355 (9,94)
Жидкий продукт, °F (°C)	> 390 (> 199)	> 450 (> 232)	310–410 (154–210) > 410 (> 210)
выход, %об. (по жидк.)	98,8	98,3	38,4 58,9
Содержание серы, %масс.	0,04	0,15	0,0045 0,044
Содержание азота, г/т	1		
Высота некоптящего пламени, мм	20		
Цветовой показатель по Сейболту	+29		
Цветовая стабильность, 16 ч при 212 °F (100 °C)	+26		

характеристик, если это входит в цели гидроочистки дизельного топлива) могут быть достигнуты и достигаются в промышленных масштабах.

**Гидрокрекинг легких фракций.** Одним из первых применений современного гидрокрекинга было превращение бензиновых фракций в СНГ [81, 99]. В настоящее время экономическая отдача от такого превращения невелика. Тем не менее процесс применяется промышленно. В табл. 14.1.13 показаны типичные величины выхода для случая рециркуляционного гидрокрекинга бензиновых фракций кувейтской нефти в процессе *Unicracking* [99]. Суммарный выход пропана и бутана превышает 135% от сырья по жидкому объему. Необходимый для этого расход водорода составляет 2060 фут<sup>3</sup> в н. у. (57,7 м<sup>3</sup>) на баррель сырья.

Бензиновые фракции можно гидрокрекировать также с целью получения изобутана. Его можно использовать как сырьё для установок алкилирования, производящих высокооктановые компоненты бензинов. В табл. 14.1.14 показан выход изобутана, полученный при гидрокрекинге легкого прямогонного бензина, рафината установки *Udex* и сырья установки риформинга. Во всех случаях свыше 45% изобутана было получено вместе с пропаном — следующим по распространенности продуктом.

Таблица 14.1.13. Гидроочистка для производства СНГ [99]

Показатель	Расход
Сырьё — бензиновые фракции кувейтской нефти:	
плотность, °API	55
содержание серы, %масс.	0,097
содержание азота, г/т	1
Температуры отгонки по ASTM D-86, °F (°C):	
10%	250 (121)
50%	310 (154)
90%	381 (195)
КК	416 (214)
Расход водорода в н. у., фут <sup>3</sup> (м <sup>3</sup> ) на баррель сырья	2060 (57,7)
Выход продуктов, %об. (по жидк.)	
пропан	77
бутан	62
всего СНГ	139

Таблица 14.1.14. Гидрокрекинг для получения изобутана [99]

Сырьё	Рафинат <i>Udex</i>	Легкий прямогонный бензин	Сырьё установки риформинга
Плотность, °API	69	68	53
Содержание серы, г/т	7	5	3
Содержание азота, г/т	< 1	< 1	< 1
Температуры отгонки по ASTM D-86, °F (°C):			
10%	209 (98)	216 (102)	244 (118)
50%	220 (104)	232 (111)	289 (142)
90%	252 (122)	263 (129)	351 (178)
КК	288 (142)	294 (146)	382 (194)
Выход изобутана, %об. (по жидк.)	49—54	50+	45—50

**Гидроочистка тяжелых дистиллятов.** В 1960-х гг., когда стали перерабатывать больше высокосернистых ближневосточных нефтей, прибавилось число установок гидрообессеривания, которые производили низкосернистое котельное топливо, отвечающее требованиям местных властей и правительств различных стран. В особенности это было справедливо для Японии. В США некоторые компании приняли решение вложить капитал непосредственно в установки гидроочистки атмосферных остатков. Другие воспользовались тем обстоятельством, что технические требования на низкосернистое котельное топливо должны были вводиться согласно установленному графику. Эти компании вкладывали капитал поэтапно. Вначале сооружались установки гидроочистки вакуумных газойлей, продукт которых смешивали с прямогонным вакуумным остатком, чтобы смесь отвечала требованиям, вступающим в силу в ближайшем будущем. Впоследствии вакуумные остатки облагораживали, с тем чтобы топливо отвечало долгосрочным тре-

бованиям. Установки гидроочистки вакуумных газойлей проектировались на удаление как минимум 90% серы при минимальном расходе водорода. Большинство установок рассчитывалось на парциальное давление водорода от 600 до 1000 фунт/дюйм (от 4,2 до 7,0 МПа) [28].

Современные НПЗ стоят перед необходимостью превращения тяжелых компонентов нефти в более легкие и ценные продукты [32]. Непосредственным и малозатратным шагом на пути к увеличению глубины превращения тяжелого сырья явился перевод установок гидроочистки вакуумных газойлей на работу в режиме мягкого гидрокрекинга. В табл. 14.1.15 приведены промышленные данные, описывающие работу одной и той же установки гидроочистки компании *ChevronTexaco* в трех различных режимах [28]. Обычное обессеривание сопоставляется с глубоким (достижимым за счет сокращения срока службы катализатора). Затем оба режима сравниваются с мягким гидрокрекингом на смеси катализаторов десульфуризации и гидрокрекинга. Выход и качество дизельного продукта можно изменять, эксплуатируя установку при разных глубинах превращения. Зависимость выхода от глубины превращения показана на рис. 14.1.31. Заметим, что синтетическая глубина превращения — это общая глубина превращения с поправкой на легкие прямогонные дистилляты, содержащиеся в сырье. Дополнительное превращение при мягком гидрокрекинге дает преимущественно дизельный продукт.

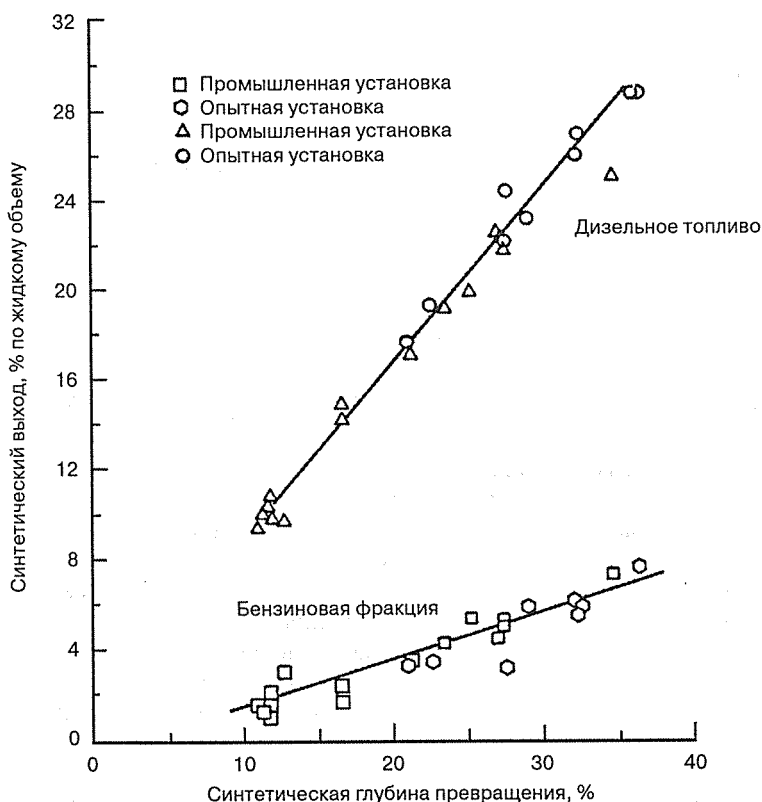


Рис. 14.1.31. Выход дистиллятных продуктов при мягком изокрекинге вакуумных газойлей [28]

**Таблица 14.1.15.** Гидроочистка и мягкий гидрокрекинг вакуумных газойлей на установке компании *Chevron Texaco* [28]

Режим эксплуатации	Обычное обессеривание	Глубокое обессеривание	Мягкий изокрекинг
Глубина обессеривания, %	90,0	99,8	99,6
Выход, %об. (по жидк.):			
бензиновые фракции	0,2	1,5	3,5
легкий дистиллят	17,2	30,8	37,1
тяжелый дистиллят	84,0	70,0	62,5
Сырьё:			
плотность, °API	22,6	22,6	23,0
содержание серы, %масс.	2,67	2,67	2,57
содержание азота, г/т	720	720	617
содержание Ni + V, г/т	0,2	0,2	—
интервал кипения, °F (°C)	579–993 (303–534)	579–993 (303–534)	552–1031 (289–555)
Легкий дистиллят:			
плотность, °API	30,9	37,8	34,0
содержание серы, %масс.	0,07	0,002	0,005
содержание азота, г/т	90	20	20
температура застывания, °F (°C)	18–7,8	14–10	18–7,8
цетановый индекс	51,5	53,0	53,5
интервал кипения, °F (°C)	433–648 (223–342)	298–658 (148–347)	311–683 (155–362)
Тяжелый дистиллят:			
плотность, °API	27,1	29,2	30,7
содержание серы, %масс.	0,26	0,009	0,013
содержание азота, г/т	400	60	47
вязкость, сСт при 122 °F (50 °C)	26,2	19,8	17,2
интервал кипения, °F (°C)	689–990 (365–532)	691–977 (365–525)	613–1026 (323–552)

**Гидрокрекинг тяжелых дистиллятов.** Одноступенчатая установка однопроводного гидрокрекинга способна обеспечить большую глубину превращения в легкие продукты, чем установки низкого давления, изначально рассчитанные на обессеривание [34]. В табл. 14.1.16 показан выход продуктов процесса *ISOCRACKING* [77] при трех различных значениях глубины превращения: 40, 55 и 70% при температуре ниже 640 °F (338 °C). Для иллюстрации гибкости изменения соотношения между выходом бензина и дизельного топлива структура выхода дана с раскладкой по двум различным интервалам кипения. При переработке вакуумного остатка легкой аравийской нефти максимальный выход дизельного топлива достигается при меньших глубинах превращения. При глубине превращения 70% выход дизельного топлива падает, так как часть его преобразуется в бензиновую фракцию. При всех значениях глубины превращения соотношение между выходом бензина и дизельного топлива можно изменять примерно в два раза, корректируя границы отделения продуктов.



**Таблица 14.1.16.** Выход продуктов одноступенчатого процесса *ISOCRACKING*\*, производящего бензин и дизельное топливо [77]

	Глубина превращения, %об. (по жидк.)		
	40	55	70
Химический расход $H_2$ в н. у., фут <sup>3</sup> (м <sup>3</sup> ) на баррель сырья	1050 (29,4)	1200 (33,6)	1350 (37,8)
Выход (режим производства бензина), %об. (по жидк.):			
$C_5$ —180 °F ( $C_5$ —82 °C)	5,0	9,0	16,0
180—390 °F (82—199 °C)	13,0	24,0	36,5
390—640 °F (199—338 °C)	26,0	27,0	23,5
> 640 °F (> 338 °C)	60,0	45,0	30,0
Соотношение бензин/дизельное топливо	0,7	1,2	2,2
Выход (режим производства дизельного топлива), %об. (по жидк.):			
$C_5$ —180 °F ( $C_5$ —82 °C)	5,0	9,0	16,0
180—310 °F (82—154 °C)	7,0	15,0	23,0
310—655 °F (154—346 °C)	34,0	38,0	35,5
> 655 °F (> 346 °C)	58,0	43,0	31,5
Соотношение бензин/дизельное топливо	0,4	0,6	1,1

\* Сырьё — вакуумный газойль легкой аравийской нефти (интервал кипения 670—1020 °F (354—549 °C)); превращение при температуре ниже 640 °F (338 °C).

В табл. 14.1.17 показано качество бензина и дизельных фракций. Бензиновая фракция с интервалом кипения от 180 до 390 °F, полученная при 70%-ной глубине превращения, благодаря высокому содержанию наftenов и ароматических является качественным сырьём для риформинга. Остаток с температурой кипения выше 640 °F и сверхнизким содержанием серы представляет собой исключительный продукт. Он применим не только как компонент котельного топлива, но и как качественное сырьё для FCC, для производства этилена и получения базовых компонентов смазочных масел.

**Таблица 14.1.17.** Свойства легких продуктов одноступенчатой установки *ISOCRACKING*\* [77]

Свойство	Фракция продукта		
	$C_5$ —180 °F ( $C_5$ —82 °C)	180—390 °F (82—199 °C)	390—640 °F (199—338 °C)
Плотность, °API	81	51,5	38
Анилиновая точка, °F		114	143
Содержание парафинов, %об.		37	36
Содержание наftenов, %об.		48	37
Содержание ароматических углеводородов, %об.		15	27
Температура застывания, °F (°C)			−20 (−28,9)
Октановое число по стандарту F-1	80,5	61	

\* Сырьё — вакуумный газойль легкой аравийской нефти (интервал кипения 670—1020 °F (354—549 °C)); 70%-ное превращение при температуре ниже 640 °F (338 °C).

В табл. 14.1.18 показаны свойства тяжелого продукта при 50%-ной глубине превращения. Свойства даны для фракции с температурой кипения выше 700 °F (371 °C) до и после депарафинизации. В зависимости от глубины превращения могут быть получены базовые компоненты масел с ИВ от 110 до более чем 120. В 1985 г. *Chevron U. S. A.* ввела в эксплуатацию комплекс по производству базовых компонентов масел, основанный на процессе *ISOCRACKING* компании *CLG* [26]. В связи с этим *ChevronTexaco* модернизировала свои мощности по депарафинизации, внедрив процесс каталитической депарафинизации *ISODEWAXING* компании *CLG* [103]. Этот процесс изомеризует парафин, давая дополнительный выход базовых компонентов масел с высоким ИВ. Сочетание гидрокрекинга и процесса *ISODEWAXING* позволяет получать специальные масла с ИВ выше 130 [55].

Таблица 14.1.18. Свойства тяжелого продукта одноступенчатой установки *ISOCRACKING*\* [77]

Свойства продукта	Значения		
	при 50%-ном превращении до депарафинизации	при 50%-ном превращении после депарафинизации	при 70%-ном превращении
Глубина превращения, %об. (по жидк.)	50	50	70
НК продукта, °F (°C)	700 (371)	700 (371)	640 (338)
Депарафинизация	Нет	Да	Нет
Плотность, °API	34,8		38,7
Анилиновая точка, °F (°C)			229 (109)
Температура застывания, °F (°C)	95 (35)	5 (–15)	80 (27)
Содержание парафинов, %об.	37,3	30,0	62,5
Содержание нафтен, %об.	52,1	58,4	30,8
Содержание ароматических, %об.	10,6	11,3	6,7
Содержание серы, г/т			15
Вязкость, сСт:			
при 100 °F (38 °C)		30,6	
при 210 °F (99 °C)		5,32	3,3
ИВ		118	
Температуры разгонки по <i>ASTM D-86</i> , °F (°C):			
НК	700 (371)		675 (357)
10%	755 (402)		700 (371)
50%	805 (430)		733 (390)
90%	933 (501)		820 (438)
КК	965 (519)		960 (516)

\* Сырьё — вакуумный газойль легкой аравийской нефти (интервал кипения 670–1020 °F (354–549 °C)); 70%-ное превращение осуществляется при температуре ниже 640 °F (338 °C).

На этиленовую установку целесообразнее подавать продукт, полученный при 70%-ной глубине превращения. Высокое содержание парафинов и нафтен в этом продукте согласуется с индексом корреляции Горного Бюро США, равным примерно 10. Такой тип сырья дает высокий выход этилена и низкий — пиролизного котельного топлива.

В случаях, когда остаточный продукт имеет низкую ценность, а также в периоды неполной загрузки, когда скорость подачи сырья меньше проектной, установку гидрокрекинга можно эксплуатировать в режиме с частичной или полной рециркуляцией. При этом структура выхода смещается от бензина к дизельному топливу. В табл. 14.1.19 сравниваются величины выхода, полученные при однократной эксплуатации в режиме максимального производства бензина и при эксплуатации с полной рециркуляцией в режиме максимального производства дизельного топлива.

**Таблица 14.1.19.** Сравнение величин выхода на установке *ISOCRACKING* в однократном и рециркуляционном способах эксплуатации\* [77]

Режим работы	Однократный	Рециркуляционный
Глубина превращения при температуре ниже 640 °F (338 °C), %об. (по жидк.)	70	
Глубина превращения за один проход, %об. (по жидк.)		50
Граница кипения рециркулята, °F (°C)		650 (343)
Выход:		
бензин, %об. (по жидк.):		
C <sub>5</sub> –390 °F (C <sub>5</sub> –199 °C)	52,5	
C <sub>5</sub> –310 °F (C <sub>5</sub> –154 °C)		43,0
дизельное топливо, %об. (по жидк.):		
390–640 °F (199–338 °C)	23,5	
310–650 °F (154–343 °C)		64,0
остаток, %об. (по жидк.)	30,0	
Соотношение бензин/дизельное топливо	2,2	0,7

\* Сырьё — вакуумный газойль легкой аравийской нефти (интервал кипения 670–1020 °F (354–549 °C)).

Установки гидрокрекинга, действующие в Северной Америке, облагораживают смеси сырья вторичного происхождения (например, газойлей FCC, замедленного коксования [10] или коксования в псевдоожиженном слое [48]). Такое сырьё дает более ароматизированные продукты, чем соответствующее прямогонное. Высота некоптящего пламени реактивного топлива при этом незначительно снижается, но качество автомобильного бензина лучше. Замечено, что переработка указанных газойлей FCC и коксования с высокой конечной температурой кипения в режиме с рециркуляцией вызывает осаждение тяжелых ПАУ в воздушных холодильниках [48].

Хотя во многих случаях преобладающим сырьем для гидрокрекинга продолжают оставаться прямогонные вакуумные газойли, всё более расширяется потребность в переработке смесей прямогонного и вторичного сырья, а также ЛГ FCC с целью получения чистых топлив. Наиболее распространенным режимом эксплуатации является максимальное производство средних дистиллятов. Существуют катализаторы, способные производить из сырья гидрокрекинга свыше 95 %об. высококачественных средних дистиллятов [12, 54, 68]. Типичный выход и качество продуктов такого процесса *ISOCRACKING* приведены в табл. 14.1.20. Сырьё — прямогонный вакуумный газойль аравийской нефти с интервалом кипения от 700 до 1000 °F (371–538 °C). Процесс дает 47,9% керосина и 48,9% дизельного топлива, отвечающих стандартным требованиям. Избирательность к производству средних дистиллятов зависит от большого числа факто-

ров, в том числе схемы процесса, выбора катализатора, перерабатываемого сырья и ряда других проектных параметров [12]. Катализаторы на аморфной подложке дают более высокий выход средних дистиллятов, чем катализаторы, содержащие цеолитные компоненты. Высокопарафинистое сырьё даёт меньший выход, чем низкопарафинистое.

**Таблица 14.1.20.** Выход и качество средних дистиллятов двухступенчатого процесса  
*ISOCRACKING*\*<sup>12</sup>

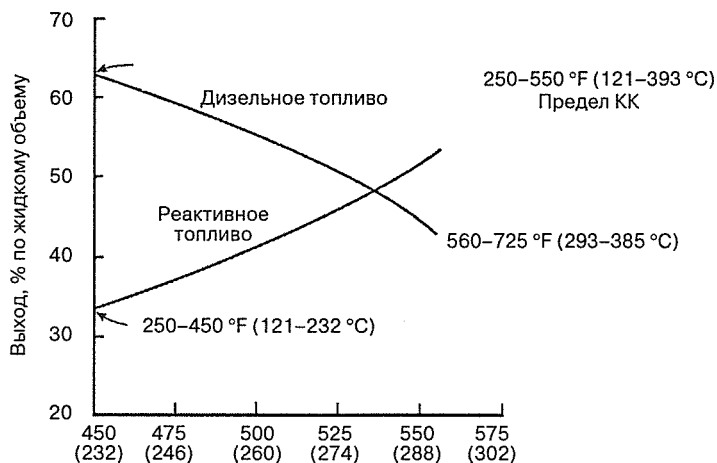
Фракция продукта, °F (°C)	C <sub>5</sub> –180 (C <sub>5</sub> –82)	180–250 (82–121)	250–525 (121–274)	525–725 (247–385)
Выход, %об. (по жидк.)	6,6	7,1	47,9	48,9
Плотность, °API	80,5	60,8	45,4	39,4
Октановое число по стандарту F-1, чистое	76	68		
Соотношение парафинов, нафтенов и ароматических углеводородов, %об.		46/50/4	25/64/11	
Высота некоптящего пламени, мм		25		
Температура вспышки, °F (°C)		100 (38)		
Температура кристаллизации, °F (°C)		–75 (–59)		
Температура застывания, °F (°C)			–10 (–23)	
Температура помутнения, °F (°C)			0 (–18)	
Анилиновая точка, °F (°C)			180 (82)	
Дизельный индекс			69	
Цетановое число			61	
Вязкость при 122 °F (50 °C), сСт			5,3	

\*Сырьё — вакуумный газойль аравийской нефти с интервалом кипения 700–1000 °F (371–538 °C).

Кроме этих характеристик, относящихся к секции реактора, на выход и качество средних дистиллятов могут влиять различные аспекты секции фракционирования продукта. Данные рис. 14.1.32 показывают, чего можно добиться путем изменения границы разделения между реактивным и дизельным топливом, удерживая НК реактивного топлива на уровне температуры вспышки, а КК — на уровне 725 °F (385 °C). Изменение промежуточной границы разделения от 450 до 550 °F даёт интервал соотношений выхода реактивного и дизельного топлива от 0,5 до 1,2.

Если целевой продукт — ароматические углеводороды, важное значение имеет парафинистость сырья. В табл. 14.1.21 показан типичный выход нафтеновых и ароматических углеводородов (Н + А) в бензиновых фракциях гидрокрекинга в зависимости от качества сырья [52]. На содержание кольцевых структур в сырьё приблизительно указывает характеристический коэффициент  $K$  по методике  $UOP$  ( $K_{UOP}$ ). При низких значениях  $K_{UOP}$  (при высоком содержании колец в сырьё) выход БТК становится очень высоким, достигая 69–77 %об. для  $H + A_{C_6-C_8}/C_6-C_9$  при переработке газойля парового крекинга с  $K_{UOP} = 9,96$ . Для наиболее парафинистого из показанных типов сырья выход составляет лишь от 22 до 27 %об.

**Гидроочистка остатков.** Как показывает рис. 14.1.16, продукт ГОО в конце цикла становится легче, чем в начале, если содержание серы в нём удерживается на постоянном уровне. Изменение структуры выхода этого продукта для случая гидроочистки вакуумных остатков кувейтской нефти показано в табл. 14.1.22 [17]. Саито [78] при поддержке *Chiyoda Corporation* описал опыт эксплуатации установки ГОО, спроекти-



Граница разделения между реактивным и дизельным топливом

**Рис. 14.1.32.** Расчетный выход продуктов процесса *ISOCRACKING* для катализатора *ICR-120*: влияние изменения границы разделения между реактивным и дизельным топливом (для постоянной величины суммарного выхода) [12]

**Таблица 14.1.21.** Содержание кольцевых структур в бензиновых фракциях гидрокрекинга [52]

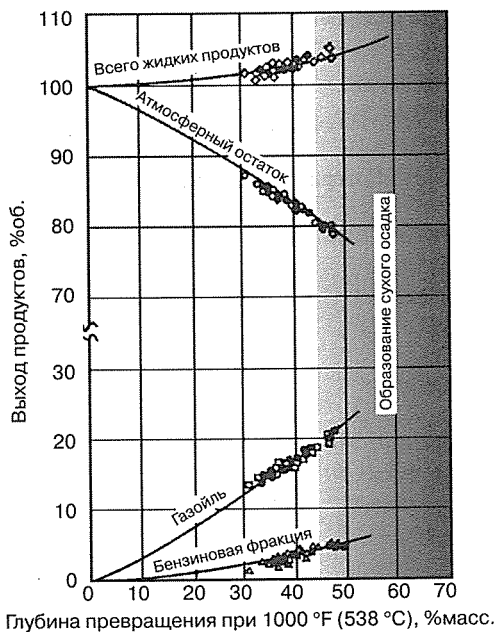
Свойства сырья	Содержание кольцевых структур при коэффициенте $K_{uop}$					
	9,69	10,22	11,40	11,79	11,89	12,45
Сырьё:						
температура выкипания 50%, °F (°C)	477 (247)	484 (251)	665 (352)	814 (435)	784 (418)	716 (380)
Число ступеней установки	1	1	1	2	1	2
Катализатор на благородных металлах	Нет	Да	Нет	Нет	Да	Да
Интервал кипения бензиновых фракций, °F (°C)	150–348 (66–176)	150–334 (66–168)	150–373 (66–190)	150–360 (66–182)	150–352 (66–178)	150–340 (66–171)
Выход $H + A C_6 - C_8$ , %об. (по жидк.)	68,8	61,2	39,7	29,4	30,8	21,7
Выход $H + A C_6 - C_9$ , %об. (по жидк.)	76,6	71,1	52,7	40,9	40,0	27,4
Выход $H + A$ по всей бензиновой фракции, %об. (по жидк.)	83,7	74,4	60,5	49,9	44,8	28,5

рованной *Okinawa Oil Company Gulf*, при постоянно высокой глубине гидрокрекинга. На рис. 14.1.33 показана диаграмма зависимости выхода продуктов от глубины превращения при 1000 °F (538 °C). При высоких глубинах превращения производилось нестабильное котельное топливо. Наблюдалось образование осадка, что ограничивало максимальную глубину превращения, достижимую при переработке отдельных видов сырья, так как он оседал в испарителях, колонне фракционирования, теплообменниках

и линиях отбора продукта. В табл. 14.1.23 показаны свойства продуктов, достигнутые при глубине превращения 43%.

**Таблица 14.1.22.** Влияние рабочей температуры на выход продуктов процесса гидрообессеривания вакуумных остатков [17]

	В начале цикла	В конце цикла
Сырьё	Вакуумный остаток кувейтской нефти	
Продукт:		
$C_1-C_4$ , %масс.	0,6	3,8
$C_5-350\text{ }^{\circ}\text{F}$ ( $C_5-177^{\circ}\text{C}$ ), %об. (по жидк.)	1,3	5,1
$350-650\text{ }^{\circ}\text{F}$ ( $177-343\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), %об. (по жидк.)	2,8	20,8
$650-1050\text{ }^{\circ}\text{F}$ ( $343-566\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), %об. (по жидк.)	12,8	32,9
$> 1050\text{ }^{\circ}\text{F}$ ( $> 566\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), %об. (по жидк.)	86,1	44,7
Расход $H_2$ в н. у., фут <sup>3</sup> (м <sup>3</sup> ) на баррель сырья	1180 (33)	1320 (37)



**Рис. 14.1.33.** Зависимость выхода продуктов от глубины превращения при ГОО [78]

Промышленно применяется гидрокрекинг остатков в реакторах с кипящим слоем, в которых постоянство качества продуктов можно поддерживать периодической оперативной заменой небольшой части катализатора. В табл. 14.1.24 приведены некоторые примеры выхода и качества продуктов для случаев гидрокрекинга широких и узких остаточных фракций, то есть относительно более легких и более тяжелых [16].

Таблица 14.1.23. Выход и свойства продуктов при ГОО

Показатель	Значение
Сырьё	
НК, °F (°C)	800 (427)
Плотность при 60 °F (15,6 °C)	1,0044
Вязкость при 122 °F (50 °C), сСт	11,500
Содержание серы, %масс.	4,18
Содержание азота, %масс.	0,40
Содержание металлов, г/т:	
ванадий	136
никель	40
Коксуемость по Конрадсону, %масс.	16,2
Содержание компонентов, нерастворимых в <i>n</i> -гептане, %масс.	7,0
Продукт	
Выход, %об.:	
бензиновая фракция	3,4
газойль	18,4
атмосферный остаток	82,2
всего жидких продуктов	104,0
Свойства:	
бензиновая фракция:	
плотность при 60 °F (15,6 °C)	0,7200
содержание серы, г/т	40
содержание азота, г/т	20
газойль:	
плотность при 60 °F (15,6 °C)	0,8510
вязкость при 122 °F (50 °C), сСт	2,4
содержание серы, %масс.	0,05
содержание азота, %масс.	0,05
атмосферный остаток:	
плотность при 60 °F (15,6 °C)	0,9490
вязкость при 122 °F (50 °C), сСт	360
содержание серы, %масс.	0,56
содержание азота, %масс.	0,27
коксуемость по Конрадсону, %масс.	8,02
Глубина превращения сырья с НК 1000 °F (538 °C), %масс.	43
Химический расход H <sub>2</sub> в н. у, фут <sup>3</sup> (м <sup>3</sup> ) на баррель сырья	1130 (31,6)

Источник: данные, полученные с установки гидрообессеривания остатков компании *Okinawa Oil*.

Таблица 14.1.24. Типичный выход продуктов при гидрокрекинге остатков

	Процесс <i>LC-Fining</i> [16]	
	Легкие остатки	Тяжелые остатки
<b>Сырьё:</b>		
плотность, °API	15,7	10,7
содержание серы, %масс.	2,7	3,2
фракция 1050 °F+ (566 °C+), %об. (по жидк.)	45	66,8
Расход H <sub>2</sub> в н. у., фут <sup>3</sup> (м <sup>3</sup> ) на баррель сырья	985 (25,9)	1310 (36,7)
<b>Выход и качество продуктов:</b>		
C <sub>3</sub> в н. у., фут <sup>3</sup> (м <sup>3</sup> ) на баррель сырья	350	590
C <sub>1</sub> –C <sub>4</sub> , % масс.	—	—
C <sub>4</sub> –650 °F (343 °C), %об. (по жидк.)	47,7	36,3
фракция C <sub>5</sub> –650 °F (343 °C)	—	—
фракция 650–1050 °F (343–566 °C), %об. (по жидк.)	37,1	36,1
плотность, °API	22,4	
содержание серы, %масс.	0,6	1,0
остаток выше 1050 °F (566 °C), %об. (по жидк.)	20,0	32,3
плотность, °API	7,0	7,0
содержание серы, %масс.	2,3	2,25

### Расход катализаторов

Когда сырьё становится тяжелее, удельный расход катализатора повышается. При гидропереработке остатков расходы на катализатор составляют существенную часть эксплуатационных затрат. Поэтому при предпроектных исследованиях и проектировании важно точно прогнозировать срок службы катализатора, чтобы правильно выбрать размеры реактора и уровень давлений в нем. Постоянно разрабатываются улучшенные катализаторы и их сочетания. Их длительно испытывают на опытных установках, а полученные результаты сопоставляют с другими опытными и промышленными данными. Общие сведения по этому вопросу представил Нельсон [59]. На рис. 14.1.34 показан расчетный расход катализаторов для десульфуризации остаточного сырья с различным содержанием металлов при нескольких значениях содержания серы в производимом котельном топливе. Как и следовало ожидать, содержание никеля и ванадия в сырье является важным параметром.

Нельсон [58] высказался и по поводу другого важного явления, способного ограничить срок службы катализатора, — закупоривания слоя. Оно может произойти в любом реакторе с неподвижным слоем, так как сырьё часто подают из резервуаров, в которых иногда скапливается твердая фаза. Пуски и остановки с целью обслуживания могут вывести из состояния покоя коррозионную пленку и привести к попаданию продуктов коррозии в систему подачи сырья. При переработке остаточного сырья закупоривание слоя значительно более вероятно. Для противодействия закупориванию сырую нефть обычно дважды обессоливают, а сырьё гидропереработки фильтруют на установках, имеющих возможность обратной промывки фильтра.

Для некоторых видов сырья, в частности остатков калифорнийской нефти с высоким содержанием нафтеннов, недостаточно даже этих мер. Принадлежащая компании



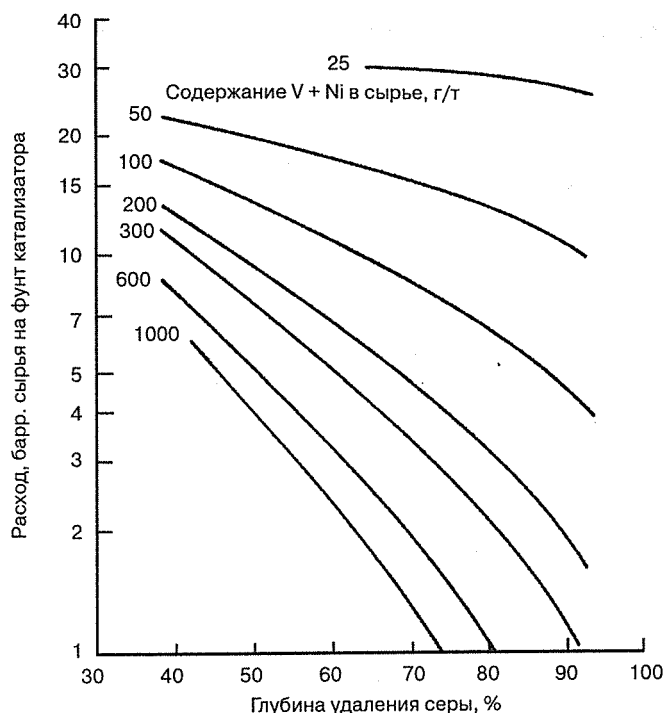


Рис. 14.1.34. Расход катализаторов при обессеривании остатков

*ChevronTexaco* установка гидроочистки в Ричмонде, перерабатывающая с 1966 г. деасфальтизат остатка калифорнийской нефти с содержанием 33 г/т никеля и ванадия, постоянно сталкивалась с закупориванием из-за содержания в сырье активного растворимого железа [14]. Однако на длительность цикла пребывания в эксплуатации это влияло мало, так как применялась улучшенная система сортированной загрузки катализатора и установка имела две линии переработки, каждая из которых могла эксплуатироваться независимо от другой. Нефтеперерабатывающие компании и специализированные подрядчики разработали методы быстрой и безопасной выгрузки катализатора из реакторов с неподвижным слоем. Иногда в случае закупорки катализатора выгружают лишь верхние слои [63], а нижние, продолжающие оставаться активными, могут использоваться дальше.

Было бы полезно взглянуть на состав отработанного катализатора, выгруженного из установки ГОО. В табл. 14.1.25 показано содержание углерода, никеля, ванадия и железа [74] после цикла работы установки, в ходе которого на фунт катализатора перерабатывалось 14,9 барр. сырья. Установка имела один защитный слой и четыре главных реактора в каждой линии. Измерение содержания металлов в отработанном катализаторе вдоль оси реактора показало, что железо отлагается преимущественно в защитном слое, а отложения никеля и ванадия растянуты, чего и следует ожидать для кинетики реакций второго порядка. Осевое распределение кокса противоположно распределению металлов: последующие реакторы содержат его больше, чем предыдущие. Эти промышленные результаты согласуются с данными, полученными при исследованиях на опытной установке (рис. 14.1.19–14.1.21).

Таблица 14.1.25. Отложение кокса и металлов при гидроочистке остаточного сырья

	Защитная камера	Источник пробы			
		Номер реактора			
		1	2	3	5
Состав относительно свежего катализатора, %масс.:					
углерод	8,6	13,4	13,4	16,9	17,4
никель	6,1	2,8	4,5	1,5	1,2
ванадий	28,0	10,5	20,0	5,5	4,4
железо	4,0	0,7	0,6	0,3	0,7
Всего металлов, %масс.	38,1	25,1	14,0	7,3	6,3
Всего металлов вместе с коксом, %масс.	46,7	38,5	27,4	24,2	23,7
Относительная активность катализатора (активность свежего RF-11 = 100)	5	6	32	38	26

Источник: данные с установки гидрокрекинга и гидрообессеривания компании *Maruzen Oil* [74].

Если перерабатываемое сырьё не содержит металлических примесей, виновником потери активности катализатора обычно является кокс. В этих случаях сочетание рабочей температуры и давления выбирают таким, чтобы скорость закоксовывания катализатора обеспечивала приемлемый срок службы последнего. Желательный минимум составляет обычно 24 мес., но в некоторых случаях установки гидрокрекинга или гидроочистки дистиллятов проектируют и на больший срок службы катализатора между регенерациями. Для этого рабочее парциальное давление водорода должно поддерживаться на максимальном уровне.

Для таких сравнительно чистых видов сырья регенерацию катализатора обычно планируют с тем, чтобы полный срок его службы составлял не менее 5 лет. Данные табл. 14.1.26 иллюстрируют опыт компании *Kuwait National Petroleum* в достижении большой длительности цикла эксплуатации ее установки изокрекинга [10]. Компания регенери-

Таблица 14.1.26. Опыт регенерации катализатора изокрекинга

Катализатор	Номер цикла*	Длительность цикла, мес.	Ступень установки
ICR-300**	1	14	Одноступенчатая
	2	12	То же
	3	8	»
ICR-106	1	30	»
	2	14	»
ICR-106	1	23	»***
	2	25	Вторая
	3	26	То же
ICR-106	1	> 60	Первая

\* С регенерацией между циклами на месте.

\*\* Один из первых вариантов ICR-106.

\*\*\* Катализатор регенерировали при переходе на двухступенчатую схему, хотя он оставался сравнительно активным.

Источник: данные с установки изокрекинга компании *Kuwait National Petroleum* [10].

рует катализатор на месте, хотя ее НПЗ имеют возможность регенерировать его за пределами своей территории [47]. Выбор обусловлен множеством экономических факторов, в число которых входят время, затрачиваемое на регенерацию, и наличие на предприятии резервной заправки катализатора. Постоянный прогресс в разработке и промышленном внедрении катализаторов привел к росту активности катализаторов и продлению срока их службы между регенерациями. Кроме того, многие компании показывают стоимость внешней регенерации в качестве добавленной. Это делается в целях продления начальной активности катализатора.

### Расход водорода

Как показал Нельсон [60], крупнейшей статьёй затрат на обессеривание остаточного сырья является стоимость водорода. Лишь затраты на катализатор при переработке сырья с высоким содержанием металлов приближаются к затратам на водород. Для данных ранее 1977 г. Нельсон вывел зависимости расхода водорода от качества сырья [61], рабочего парциального давления водорода, целевого качества продукта и целевого срока службы катализатора. Базовые зависимости, выведенные Нельсоном, показаны на рис. 14.1.35.

Поправки на содержание металлов в сырье	
Содержание V + Ni, г/т	Поправка, %
0-100	-2
200	1
300	2,5
400	4
500	6,5
600	9
700	12
800	16
900	21
1000	28
1100	38
1200	50

Примечание. 1. Для процессов в неподвижном слое расход водорода снижается на 9%.  
2. Поправки применяются для сырья с повышенным содержанием металлов.

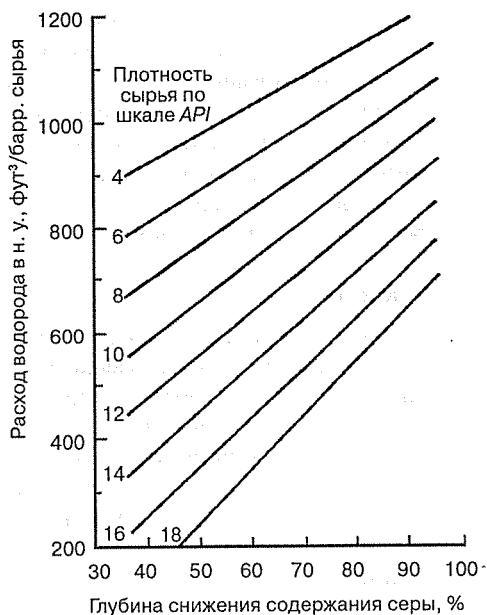


Рис. 14.1.35. Химический расход водорода при обессеривании остатков [61]

### Расход энергоносителей

Баланс потребления энергоносителей установок гидропереработки значительно усложнился с тех пор, как их стали шире применять для переработки тяжелого сырья. Реакторная секция установки и секция фракционирования продукта должны рассматриваться как одно целое, так как последняя может вырабатывать пара больше, чем нужно для секции реактора. В табл. 14.1.27 показан типичный расход энергоносителей для двухступенчатой установки изокрекинга *Chevron*, изображенной на рис. 14.1.26.

Таблица 14.1.27. Типичный расход энергоносителей

	Секция реактора	Секция дистилляции
Скорость подачи сырья, барр./сут	39 000	
Расход топлива, барр. условного котельного топлива*	310	640
Пар при давлении 200 фунт/дюйм <sup>2</sup> (14 атм), фунт/ч (кг/ч):		
производство	112 000 (50 736)	3000 (1359)
потребление	61 000 (27 633)	35 000 (15 855)
общий баланс	51 000 (78 369)	32 000 (17 214)
Охлаждающая вода при 15 °F (8,3 °C), галлон/мин (л/мин)	8000 (30 400)	4000 (15 200)
Питательная вода котла, галлон/мин (л/мин)	234 (8892)	6 (22,8)
Конденсат, галлон/мин (л/мин) (возврат)	120 (456)	—
Электроэнергия, кВт	10 800	1500

\* Баррель условного котельного топлива эквивалентен 6 млн БТЕ.

Большая часть охлаждающей воды расходуется на конденсацию отработанного пара турбин привода рециркуляционного компрессора. Этот расход можно исключить, применяя воздушное охлаждение, что увеличит капиталовложения и затраты электроэнергии. Приведенный выше баланс энергоносителей составлен в предположении, что насосы подачи сырья в реактор приводятся в действие электродвигателями с турбинами, утилизирующими энергию дымового газа.

Установка производит значительное количество пара под давлением 200 фунт/дюйм<sup>2</sup> (14 атм), утилизируя теплоту потока из реактора и теплоту в конвективной секции печи подогрева сырья. Предполагается, что печь секции дистилляции имеет подогрев воздуха.

## Заключение

На симпозиуме Американского химического общества по теме «Промышленные реакции, протекающие в условиях высокого давления», состоявшемся в 1930 г., председатель Норман Крейс сказал в своей вступительной речи, что «процессы гидрирования сулят улучшение экономической базы нефтеперерабатывающей промышленности». Эти ожидания сбылись. Постоянно разрабатываются и внедряются в производство новые технологические достижения. В 1960 г. в США был внедрен современный вариант гидрокрекинга дистиллятов, преобразующий излишки котельного топлива в автомобильный бензин и реактивное топливо с использованием водорода, получаемого из имеющегося в изобилии природного газа. Вначале распространенным сырьем для этого процесса были газойли FCC. Затем процесс стали применять для обогащения жидких продуктов установок коксования и деасфальтизации растворителями.

Пока реализовывались эти схемы превращения остатков, повысился спрос на низкосернистое котельное топливо и была промышленно внедрена ГОО в неподвижном слое. С тех пор спрос на низкосернистое котельное топливо упал, и установки гидроочистки стали использовать для мягкого гидрокрекинга и предварительной обработки сырья FCC. Появилась технология ОЗК, расширившая возможности гидроочистки в неподвижном слое. Параллельно эксплуатируется множество установок гидрокрекинга остатков в кипящем слое с использованием технологии *LC-Fining*, перерабатывающих остаточное сырьё с высоким содержанием серы и металлов в низкосернистое котельное топливо и ценные дистиллятные продукты.

В Северной Америке, где высок спрос на автомобильный бензин, были сооружены первые установки гидрокрекинга дистиллятов. В настоящее время много таких установок проектируется и эксплуатируется на зарубежных НПЗ, где существует потребность в производстве высококачественного керосина и дизельного топлива. Кроме того, гидрокрекинг постепенно вытесняет традиционные процессы экстракции в производстве базовых компонентов смазочных масел. Он дает значительно более ценные продукты, чем предыдущие процессы, основанные на растворителях. Применение процесса изопарафинизации компании *CLG* дает возможность производить базовые масла с высоким ИВ, отвечающие требованиям групп 2 и 3 по *API*. Процессы гидропереработки относятся, как правило, к категории «чистых», так как сера и азот извлекаются в виде  $H_2S$  и аммиака в водной среде, очистка которой происходит легко и с соблюдением всех экологических норм. Гидроочистка легких и средних дистиллятов, дающая топлива с низким содержанием серы, ароматических углеводородов и олефинов, имеет первостепенную важность для удовлетворения ужесточающихся требований к топливам.

Такой интерес к гидропереработке вызвал гигантский рост потребления катализаторов в нефтеперерабатывающей промышленности. Изменились и свойства катализаторов. Для тяжелого сырья и жестких условий достигнуты диффузионные пределы, и теперь применяются катализаторы с более мелкими частицами. Появились также катализаторы с частицами уникальных форм. Промышленно внедрены новаторские реакторные системы, использующие как прямоточные, так и противоточные реакторы.

Сооружение новых установок гидропереработки влечет за собой определенный риск ввиду неопределенности в будущих ценах на сырую нефть и в ценовой разнице между легкими и тяжелыми продуктами. Однако во многих случаях необходимость сооружения новых или реконструкции существующих мощностей диктуется потребностью в чистых топливах, отвечающих более жестким требованиям. Тщательное планирование таких проектов способно превратить соблюдение экологических требований в дополнительную выгоду, если рассматривать в целом потребность НПЗ в гидропереработке. Предприятиям необходимо оптимизировать работу существующих технологических установок. Для них также представляет интерес ценовое преимущество низкокачественного сырья. Сумма знаний в области гидропереработки, полученных за несколько последних десятилетий, поможет им достичь этих целей через эффективное использование водорода.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят *ChevronTexaco Research and Technology Company* и *Chevron Lummus Global* за помощь, оказанную при написании этой главы. Анализ литературы, использованной при первом написании главы, показал заметный вклад в этой области, сделанный инженерами и учеными *Gulf Research and Development Corporation (GR&DC)*. Последняя в 1985 г. объединилась с *Chevron Corporation*. Мы не можем здесь перечислить отдельно всех, кто внес вклад в эту область знаний, но считаем важным выразить признательность всем представителям нефтеперерабатывающей и смежных с ней отраслей промышленности, приложившим усилия в области технологий гидропереработки.

## ЛИТЕРАТУРА

1. F. H. Adams, J. G. Gatsis, and J. G. Sikonia, *Proc. First Int. Conf. Future of Heavy Crude Oils and Tar Sands*, McGraw-Hill, 1981.
2. D. Adlington and E. Thompson, *Third European Symposium on Chemical Reaction Engineering*, Amsterdam, 1964.

3. M. F. Ali, M. V. Hasan, A. M. Bukhari, and M. Saleem, *Hydrocarbon Processing*, 83–86, February 1985.
4. W. F. Arey, N. E. Blackwell, and A. D. Reichle, Seventh World Petroleum Congress, Mexico City, 1967.
5. E. C. Attane, D. E. Mears, and B. J. Young, API Meeting, San Francisco, 1971.
6. R. Bearden and C. L. Alderidge, *Energy Progr.* 1(1–4): 44, 1981.
7. H. Beuther and B. K. Schmid, Sixth World Petroleum Conference, Frankfurt, III-20, June 1963.
8. M. M. Boduszynski and K. H. Altgelt, *Composition and Analysis of Heavy Petroleum Fractions*, Marcel Dekker, New York, 1994.
9. W. A. Bollinger, S. P. Long, and T. R. Metzger, *Chem. Eng. Progr.*, 51–57, May 1984.
10. A. G. Bridge, G. D. Gould, and J. F. Berkman, *Oil and Gas Journal*, 85–98, Jan. 19, 1981.
11. A. G. Bridge and D. C. Green, ACS Meeting, Washington, September 1979.
12. A. G. Bridge, J. Jaffe, B. E. Powell, and R. F. Sullivan, API Meeting, Los Angeles, May 1983.
13. A. G. Bridge, E. M. Reed, and J. W. Scott, API Meeting, Chicago, May 1975.
14. A. G. Bridge, E. M. Reed, P. W. Tamm, and D. R. Cash, AIChE Meeting, New Orleans, La., March 1973.
15. J. B. Butt, *AIChE Journal*, 22: 1–26, 1976.
16. J. A. Celestinos, R. G. Zermeno, R. P. Driesen, and E. D. Wysocki, *Oil and Gas Journal*, 127–134, Dec. 1, 1975.
17. H. C. Chen and A. G. Bridge, Modern Engineering and Technology Seminar, Taiwan, July 3–21, 1978.
18. N. Choudhary and D. N. Saraf, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, 14: 2, 1975.
19. R. A. Corbett, *Oil and Gas Journal*, 73–119, Oct. 14, 1985.
20. H. G. Cornell and F. J. Heinzelmann, *Hydrocarbon Processing*, 85–90, Aug. 1980.
21. F. M. Dautzenberg, S. E. George, C. Owerkerk, and S. T. Sie, Advances in Catalytic Chemistry II, Salt Lake City, May 1982.
22. F. M. Dautzenberg and J. C. DeDeken, *Catal. Rev.-Sci Eng.*, 26 (3,4): 421–444, 1984.
23. S. P. Donnelly and J. R. Green, Japan Petroleum Institute Meeting, Tokyo, Oct. 1980.
24. R. M. Eccles, A. M. Gray, and W. B. Livingston, *Oil and Gas Journal*, 80: 121, 1982.
25. W. E. Erwin and J. G. Kerr, *Bulletin 275*, Welding Research Council, New York, Feb. 1982.
26. T. R. Farrell and J. A. Zakarian, *Oil and Gas Journal*, May 19, 1986.
27. R. A. Flinn, H. Beuther, and B. K. Schmid, *Petrol. Refin.*, 40(4): 139–143, April 1961.
28. M. J. Fuchs, B. E. Powell, R. S. Tolberg, and Y. Saito, API Meeting, New Orleans, May 1984.
29. J. H. Gary and G. E. Handwerk, *Petroleum Refining*, Marcel Dekker, New York, 1984.
30. B. C. Gates, J. R. Katzer, and G. C. A. Shuit, *Chemistry of Catalytic Process*, McGraw Hill, New York, 1979.
31. H. G. Geerlings and D. H. Van Nieuwenhuizen, Royal Institution of Engineers in the Netherlands, May 19, 1972.
32. V. A. Gembicki, R. E. Andermann, and D. G. Tajbl, *Oil and Gas Journal*, 116–127, Feb. 21, 1983.
33. K. F. Gerdes, B. E. Stangeland, G. T. S. Chen, and R. J. Gumermann, AIChE Meeting, Chicago, November 1976.
34. G. D. Gould, D. A. Bea, J. F. Mayer, and D. R. Sageman, NPRA Meeting, San Francisco, March 1977.

35. D. C. Green and D. H. Broderick., *Chem. Eng. Progr.*, **33**, December 1981.
36. A. J. Gully and W. P. Ballard, *J. Adv. Petr. Chem. and Ref. III*, 1961.
37. R. T. Haslam and R. P. Russell, *Ind. Eng. Chem.*, **22**, 1930.
38. A. L. Hensley and L. M. Quick, AIChE Meeting, Philadelphia, June 1980.
39. R. J. Hengstebeck, *Hydrocarbon Processing*, 100–102, August 1970.
40. H. P. Hofmann, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **17**(1): 71–117, 1978.
41. W. A. Horne and J. McAfee, *J. Adv. Petr. Chem & Ref.*, **III**: 192–277, 1960.
42. R. L. Howell, C. Hung, K. R. Gibson, and H. C. Chen, *Oil and Gas Journal*, 121–128, July 29, 1985.
43. C. Hung, R. L. Howell, and D. R. Johnson, *Chem. Eng. Progr.*, 57–61, March 1986.
44. S. B. Jaffe, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Develop.*, **13**: 1, 1974.
45. S. B. Jaffe, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Develop.*, **15**: 3, 1976.
46. J. Kubo, Y. Oguchi, and H. Nomura, *Bull. JPI*, **17**: 100–107, 1975.
47. R. C. Kunzelman, R. E. Ellingham, and R. M. Van Rappard, NPRA Meeting, New Orleans, La., 1980.
48. J. L. Lafferty, D. A. Young, W. W. Burleigh, and C. H. Peters, API Meeting, Chicago, 1977.
49. G. E. Langlois and R. F. Sullivan, *Adv. Chem. Ser.*, **97**: 38, 1970.
50. D. Luss and N. R. Amundson, *AIChE J.*, **13**(4): 759, 1967.
51. D. C. Matarresse, *Oil and Gas Journal*, **81**(24): 111–114, 1983.
52. V. T. Mavity, J. W. Ward, and K. E. Whitehead, API Meeting, Toronto, May 1978.
53. M. A. Menzies, T. F. Scott, and J. A. Denis, *Proc. Intersoc. Energy Conv. Eng. Conf.*, **15**(1): 26, 1980.
54. J. W. Miller, M. Skripek, T. L. Carlson, and D. Ackelson, AIChE Meeting, New Orleans, La., Nov. 8, 1981.
55. S. J. Miller, *Microporous Materials*, **2**: 439–449, 1994.
56. A. A. Montagna, Y. T. Shah, and J. A. Paraskos, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Devel.* **16**(1): 152, 1977.
57. A. A. Montagna and Y. T. Shah, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Devel.*, **14**(4): 479, 1975.
58. W. L. Nelson, *Oil and Gas Journal*, 80–81, Nov. 18, 1974.
59. W. L. Nelson, *Oil and Gas Journal*, 72–74, Nov. 15, 1976.
60. W. L. Nelson, *Oil and Gas Journal*, 66–67, Feb. 21, 1977.
61. W. L. Nelson, *Oil and Gas Journal*, 126–128, Feb. 28, 1977.
62. E. J. Newson, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, **14**: 27, 1975.
63. L. D. Nicholson, *Oil and Gas Journal*, 59–63, Mar. 28, 1977.
64. E. J. Nitta, T. Takatsuka, S. Kodama, and T. Yokoyama, AIChE Meeting, Houston, April 1979.
65. W. J. Novak, Japan Petroleum Institute Meeting, Tokyo, October 1980.
66. S. J. Nutting and P. E. Davis, The Institute of Petroleum, London, April 1995.
67. T. Ohtsuka, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **16**(2): 291–325, 1977.
68. R. K. Olson and M. E. Reno, NPRA Meeting, San Francisco, March 1983.
69. D. J. O'Rear, H. A. Frumkin, and R. F. Sullivan, API Meeting, New York, 1982.
70. H. Ozaki, Y. Satomi, and T. Hisamitsu, 9th World Petroleum Congress, Tokyo, 1975.
71. R. L. Piehl, *Materials Performance*, 15–20, January 1976.

72. F. W. B. Porter and E. C. Housam, *Inst. Chem. Engrs. Yorkshire Meeting*, 9–18, June 1963.
73. K. Rajagopalan and D. Luss, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Devel.*, **18**(3): 459, 1979.
74. R. L. Richardson, F. C. Riddick, and M. Ishikawa, *Oil and Gas Journal*, 80–94, May 28, 1979.
75. J. F. Richardson and W. N. Zaki, *Trans. I.Ch.E (London)*, **32**: 35, 1954.
76. J. W. Rosenthal, S. Beret, and D. C. Green, API Meeting, Los Angeles, May 10, 1983.
77. W. J. Rossi, J. F. Mayer, and B. E. Powell, *Hydrocarbon Processing*, May 1978.
78. K. Saito, S. Shinuzym, Y. Fukui, and H. Hashimoto, AIChE Meeting, San Francisco, November 1984.
79. C. N. Satterfield, *Mass Transfer in Heterogenous Catalysis*, MIT Press, Cambridge, Mass., 1970.
80. S. C. Schuman and H. Shalit, *Catal. Rev.*, **4**(2): 245–318, 1970.
81. J. W. Scott and N. J. Paterson, Seventh World Petroleum Congress, IV-7, Mexico City, June 1967.
82. J. W. Scott and A. G. Bridge, *Adv. Chem. Ser.*, **103**, ACS, 1971.
83. J. W. Scott, J. F. Mayer, and J. A. Meyer, Modern Engineering and Technology Seminar, Taiwan, July 1980.
84. A. I. Snow and M. P. Grosboll, *Oil and Gas Journal*, 61–65, May 23, 1977.
85. J. G. Speight, *The Desulfurization of Heavy Oils and Residua*, Marcel Dekker, New York, 1981.
86. J. C. Spry and W. H. Sawyer, AIChE Meeting, Los Angeles, 1975.
87. B. E. Stangeland and J. R. Kittrell, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.*, **11**: 15–20, 1972.
88. B. E. Stangeland, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.*, **13**: 71–75, 1974.
89. R. F. Sullivan, C. J. Egan, G. E. Langlois, and R. P. Sieg, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**: 1156, 1961.
90. R. F. Sullivan and J. A. Meyer, ACS Meeting, Philadelphia, April 1975.
91. R. F. Sullivan, *Advances in Catal. Chem. I, Meeting*, F. V. Hanson, Chairman, University of Utah, Snowbird, October 1979.
92. E. Talmor, *AIChE Journal*, **23**: 868–878, 1977.
93. P. W. Tamm, H. F. Harnsberger, and A. G. Bridge, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, **20**: 262, 1981.
94. E. W. Thiele, *Ind. Eng. Chem.*, **31**: 916, 1939.
95. C. L. Thomas and E. J. McNelis, *Proc. 7th World Petroleum Congress 1B*, 161, 1967.
96. J. Van Klinken and R. H. Van Dongen, *Chem. Eng. Sci.*, **35**: 59–66, 1980.
97. D. Van Zooner, and C. T. Douwes, *J. Inst. Petrol*, **49**(480): 383–391, 1963.
98. L. Walliser, *Oil and Gas Journal*, **78**: 12, Mar. 24, 1980.
99. J. W. Ward, *Hydrocarbon Processing*, 101–106, September 1975.
100. A. M. Watson, *Hydrocarbon Processing*, 91–95, March 1983.
101. P. B. Weisz, *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser. No. 25*: 105–158, 1954.
102. A. Wheeler, *Catalysis*, vol. 2, Paul H. Emmett (ed.), Reinhold Publishing Corp., 1955, pp. 105–158.
103. M. W. Wilson, K. L. Eiden, T. A. Mueller, S. D. Case, and G. W. Kraft, NPRA Meeting, Houston, November 1994.
104. S. M. Yui and E. C. Sanford, API Meeting, Kansas City, May 1985.
105. G. L. Hamilton, M. C. Baldassari, and D. Dave, AIChE Meeting, Session 16a07, Paper 126e, Houston, March 1997.



## **Часть XV**

# **ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ЖИДКИХ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ**



## Глава 15.1

# ПРОИЗВОДСТВО ОЛЕФИНОВ ИЗ МЕТАНОЛА

Питер Р. Пуджадо и Джеймс М. Андерсен

*UOP LLC*

*Des Plaines, Illinois*

Превращение природного газа в синтез-газ — первый шаг на пути к использованию природного газа для получения метанола и превращению его в жидкие синтетические углеводородные продукты. Возможности метанола как базового химического продукта на основе природного газа ограничены, если он не предназначается для получения производных продуктов. Технология синтеза жидких топлив (технология СЖТ) с использованием катализаторов реакции Фишера — Тропша открывает большие рыночные возможности для использования природного газа, но ее реализация требует значительных капитальных затрат при сравнительно невысокой ценности производимых транспортных топлив.

Лучшие экономические показатели производства синтез-газа и метанола достигаются за счет его масштабов. Суммарная мировая производительность установок удвоилась всего лишь за несколько последних лет, и с учетом низких цен на природный газ в удаленных регионах себестоимость производства на них значительно ниже, чем на существующих установках. Однако хотя поставка метанола с удаленных газовых месторождений и окупает себя, ожидаемый рост спроса на метанол в традиционных целях не дает оснований ожидать появления слишком большого числа новых установок.

Превращение метанола в компоненты топлив было реализовано в промышленных масштабах посредством технологии *MTG* [1–4] компании *Mobil* на заводе, расположенном вблизи Нью-Плимута в Новой Зеландии, но впоследствии установка была остановлена в связи с неудовлетворительными экономическими показателями производства бензина. Тем не менее *Mobil* продемонстрировала возможность превращения метанола в присутствии цеолитного катализатора *ZSM-5* в высокоароматизированный продукт, содержащий углеводороды вплоть до дурола, хотя и со значительным содержанием олефинов, главным образом пропилена. Недавно *Lurgi* разработала модифицированный вариант этого процесса, в котором выход бензина снижен до минимума, а выход пропилена максимален и составляет около 70%; этот процесс получил название *MTP* (превращение метанола в пропилен) [5].

Для переработки метанола в этилен и пропилен также существует процесс *MTO* компаний *UOP* и *Norsk Hydro*, что открывает новые возможности для использования этого вещества. Получаемые этилен и пропилен можно затем использовать для удовлетворения растущего спроса на полиолефины либо производства других производных олефинов. Стратегии переработки газа удаленных месторождений обычно предусматривают вывоз продукции с удаленных газовых месторождений как в виде метанола в страны с высоким спросом на олефины, так и в виде полимерных гранул, получаемых на комплексных установках переработки газа в полиолефины (*GTP*).

## ВВЕДЕНИЕ

Данные рис. 15.1.1 иллюстрируют различные варианты использования природного газа в производстве жидких топлив и нефтехимических производных. Возрождение интереса к этому направлению нефтепереработки спровоцировало повышенную активность по

проектированию и сооружению крупномасштабных мощностей по производству жидких синтетических топлив (ЖСТ) из природного газа. Технология СЖТ привлекательна тем, что предлагает большие возможности повышения ценности трудноизвлекаемого газа с использованием преимущества крупных рынков топливных продуктов. Осуществление производства ЖСТ и других крупномасштабных проектов представляет сложность, так как требуемые капиталовложения велики, технологии в истинном масштабе зачастую не проверены, существует конкуренция со стороны производства аналогичных продуктов из нефти, а заводы часто приходится сооружать в отдаленных районах. Один из способов улучшения экономических показателей проектов производства ЖСТ — получение продуктов с повышенной добавленной стоимостью. В их число могут входить *n*-парафины для производства линейного алкилбензола (ЛАБ), специальные смазочные масла, метанол, олефины и полиолефины. Производство некоторых из этих продуктов на заводах ЖСТ может быть ограничено рыночными условиями. Однако рынки олефинов и полиолефинов отличаются емкостью, и эти продукты обладают очень высокой добавленной стоимостью.

Комплексы по производству как ЖСТ, так и полиолефинов имеют в своем составе крупные установки переработки природного газа в синтез-газ (рис. 15.1.1). На эти установки приходится основная часть капиталовложений в такие комплексы. Из этого следует, что их интеграция могла бы дать значительную экономию. Потенциальными источниками экономии на интегрированных комплексах могут быть:

- общая установка по переработке природного газа в синтез-газ;
- общие системы энергоносителей, предусматривающие утилизацию побочных продуктов;
- общие системы переработки сточных вод;
- общее управление, лаборатории и база технического обслуживания;
- минимальные объемы хранилищ для промежуточных продуктов.

Интегрированные комплексы имеют и другие преимущества, вытекающие, например, из вертикальной интеграции процесса производства полиолефинов:

- меньшую себестоимость производства;
- исключение затрат на транспортировку и отгрузку промежуточных продуктов;
- постоянство и лучший контроль качества сырья.

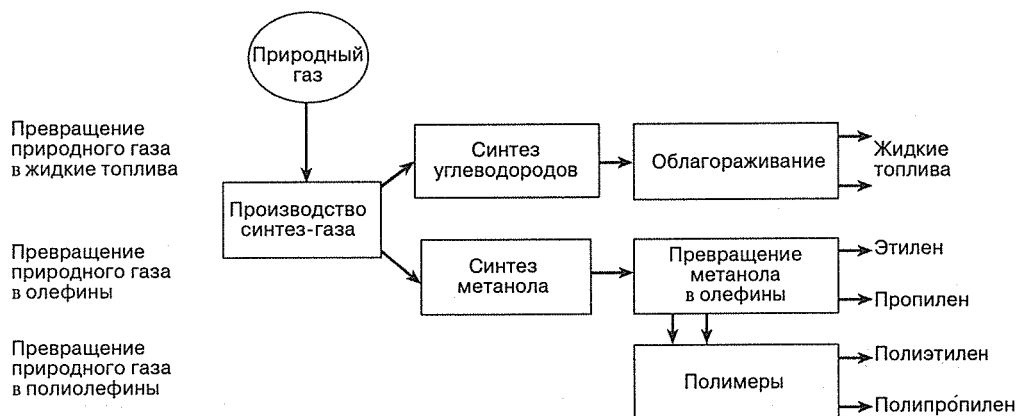


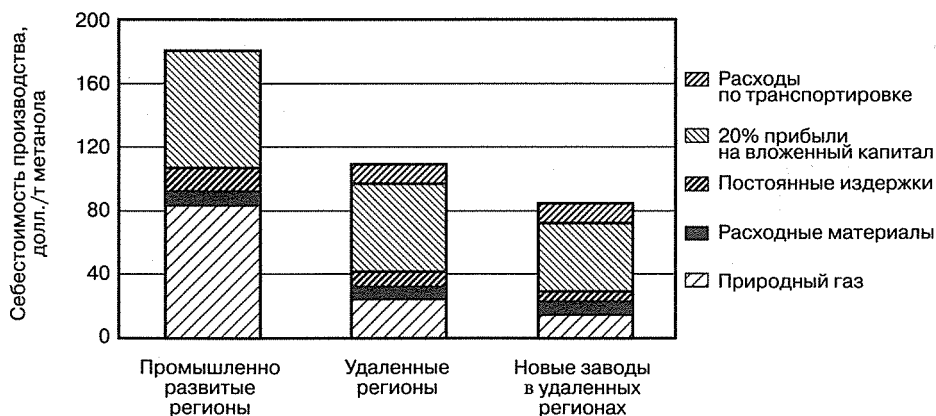
Рис. 15.1.1. Этапы превращения природного газа в жидкие продукты и полиолефины

Рассматривая интегрированный комплекс по переработке природного газа в полиолефины (*GTP*), можно выделить три основных технологических процесса. Для идеальной интеграции эти процессы должны быть совмещены в крупномасштабном производстве.

Технологию превращения синтез-газа в метанол лицензируют несколько поставщиков. До недавнего времени к установкам мирового масштаба причислялись те, производительность которых составляла от 2500 до 3000 т/сут. Сейчас реализуется ряд проектов с производительностью до 5000 т/сут; в отдельных рассматриваемых проектах технологии превращения синтез-газа в метанол производительность доходит до 10 000 т/сут. Большинство новых мощностей, вступивших в строй недавно или готовых к запуску в ближайшем будущем, подтверждают тенденцию перемещения производства метанола из стран с высокоразвитой промышленностью в регионы, где имеется доступ к более дешевому природному газу.

Сочетание масштабности производства и источников дешевого природного газа значительно снижает себестоимость получения метанола, о чём свидетельствует рис. 15.1.2.

В промышленных регионах сегодня существует множество более мелких заводов. Себестоимость производства метанола (без учета амортизации капитала), как правило, превышает 100 долл./т, главным образом из-за высокой цены природного газа. Если добавить 20%-ную прибыль на вложенный капитал, то цена метанола с доставкой составит почти 180 долл./т. Благодаря низким затратам на производство и экономии за счет масштабов крупные заводы в удаленных регионах обладают большим преимуществом даже с учетом расходов на доставку продукции на значительные расстояния. Для таких заводов себестоимость производства метанола без учета амортизации капитала зачастую составляет менее 50 долл./т, а цена метанола с учетом прибыли на вложенный капитал и расходов на доставку может приближаться к 110 долл./т. Новые мегамасштабные проекты могут быть еще более выгодными и давать метанол по цене менее 90 долл./т. Это открывает путь к новым применениям метанола, например в топливных элементах или производстве олефинов, и сулит большой потенциал роста объемов рынка.



**Рис. 15.1.2.** Примеры себестоимости производства метанола: «промышленно развитые регионы» — заводы производительностью 1500 т/сут, получающие газ по цене 2,5 долл. за 1 млн БТЕ; «удаленные регионы» — заводы производительностью 3000 т/сут, получающие газ по цене 0,75 долл. за 1 млн БТЕ; «новые заводы в удаленных регионах» — заводы производительностью 6000 т/сут, получающие газ по цене 0,5 долл. за 1 млн БТЕ

Производство полиолефинов осуществляется по технологиям нескольких поставщиков и включает в себя получение гомополимерных и сополимерных продуктов нескольких видов. К установкам мирового масштаба обычно относят заводы производительностью от 300 000 до 350 000 т полиэтилена или от 250 000 до 300 000 т полипропилена в год.

## ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ МЕТАНОЛА В ОЛЕФИНЫ

Последний технологический элемент комплекса по переработке природного газа в полиолефины — установка для превращения метанола в этилен и пропилен. Связующим звеном между природным газом и полиолефинами является процесс *МТО* компаний *UOP* и *Hydro*. Он обеспечивает более выгодные пути повышения ценности природного газа, добываемого в удаленных регионах, и открывает новые возможности его применения. Процесс *МТО* — это новаторский способ переработки природного газа в олефины. Гибкая структура выхода предусматривает получение как пропилена, так и этилена, вдобавок удовлетворяя потребность в пропилене, чего нельзя добиться на традиционных этиленовых установках [2].

Для превращения метанола в олефины необходим селективный катализатор, способный работать в условиях средних и высоких температур. Реакция экзотермична, так что выделяющееся тепло можно утилизировать. Вначале метанол превращается в промежуточный диметиловый эфир, затем происходит дальнейшее дегидрирование с получением этилена и пропилена. Образуется также небольшое количество бутенов и высших олефинов. В зависимости от конструкции и способа эксплуатации установки *МТО* и содержания углерода в сырье суммарный выход этилена и пропилена может достигать почти до 80%.

Для поддержания активности катализатора необходимо удалять отлагающийся на нем кокс. Кокс удаляют выжиганием в системе регенерации катализатора. Для процесса *МТО* идеально подходит реактор псевдоожиженного слоя с системой регенерации. Реактор работает в паровой фазе при температурах между 350 и 550 °С и давлениях от 1 до 3 бар. Для поддержания высокой активности катализатора небольшая его часть пропускается через регенератор псевдоожиженного слоя. Процесс *МТО* может работать как на сыром (иначе — недистиллированном) метаноле, так и на чистом. Выбор качества сырья обычно определяется конкретной ситуацией, так как каждый из вариантов может иметь свои преимущества. Технологическая схема процесса *МТО* компаний *UOP* и *Hydro* показана на рис. 15.1.3. После секции извлечения оксигената продукт перерабатывают в секциях фракционирования и очистки, чтобы отделить главные продукты от побочных. Этилен и пропилен получают в виде продуктов, пригодных для полимеризации, и направляют в хранилище.

Высокоселективный катализатор *МТО*-100 представляет собой алюмосиликатфосфатные молекулярные сита *SAPO*-34 с шабазитовой структурой и порами диаметром около 3,8 Å (рис. 15.1.4). Размер молекул олефинов, выходящих из пор катализатора, регулируется диаметром пор. Более крупные молекулы диффундируют медленнее. В продукте реактора преобладают олефиновые молекулы меньших размеров. Если бы реакция проводилась на катализаторе *MFI* с диаметром пор от 5,1 до 5,6 Å, продукт включал бы в себя более крупные молекулы, вплоть до ароматических углеводородов.

В типичном случае в этилен и пропилен превращается до 80% метанола (по углероду), а около 10% переходит в бутены.

Процесс *МТО* предоставляет большую гибкость изменения соотношения этилена и пропилена в структуре выхода путем регулирования жесткости рабочих условий в ре-

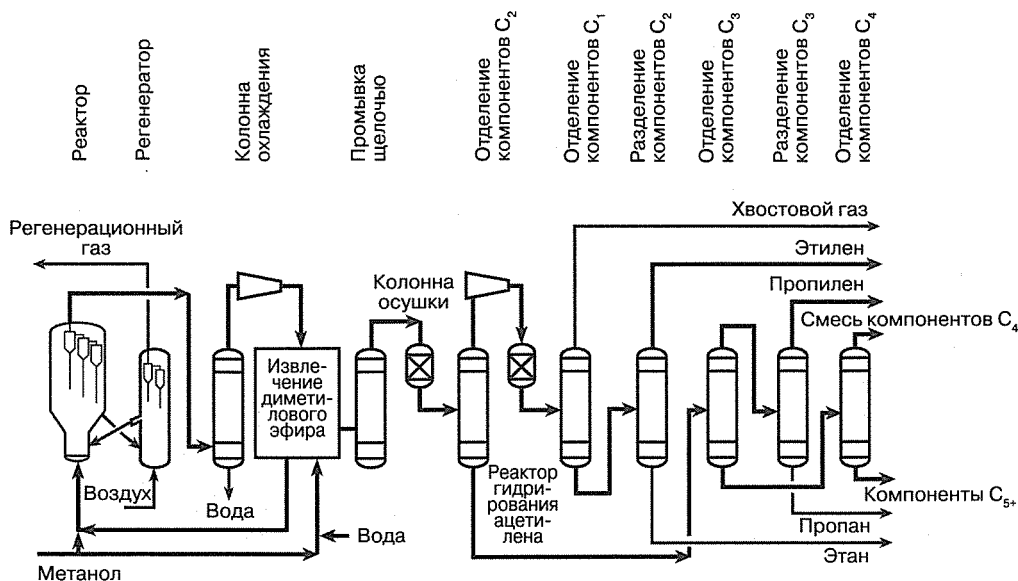
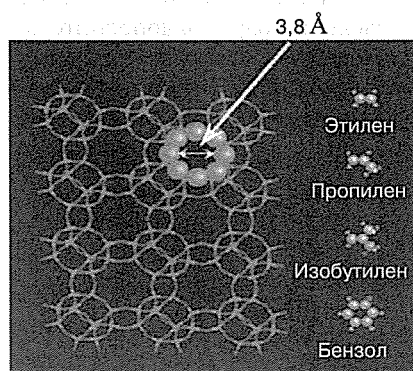


Рис. 15.1.3. Технологическая схема процесса МТО



Уникальный размер пор позволяет осуществлять избирательное превращение в олефины и исключать выход более тяжелых соединений

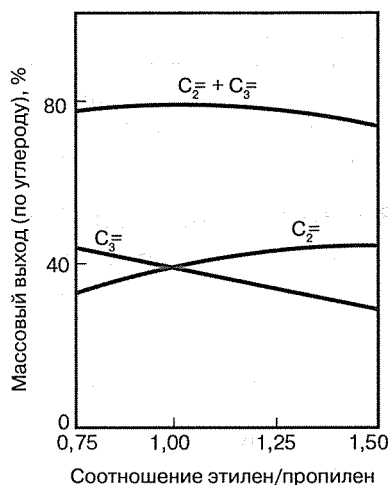


Рис. 15.1.4. Структура SAPO-34 и выход легких олефинов в процессе МТО

акторе. Проектное соотношение этилена и пропилена может составлять от 0,75 до 1,5. Суммарный выход легких олефинов (этилена и пропилена) в этом интервале изменяется незначительно, причем наибольший выход достигается примерно при равных количествах этилена и пропилена, приблизительно в интервале соотношений от 0,8 до 1,25. Такие соотношения обеспечивают наименьший расход метанола, но их можно изменять в соответствии с рыночным спросом и ценами на этилен и полиэтилен.

В табл. 15.1.1 показан пример материального баланса для установки производительностью 600 000 т легких олефинов в год при равном выходе этилена и пропилена. На 1 т легких олефинов расходуется около 3 т метанола. Выход по углероду составляет почти 80%.

**Таблица 15.1.1.** Баланс масс в процессе *МТО*\*

	Сырьё, т/сут	Продукты, т/сут
Метанол*	5204	
Этилен		882
Пропилен		882
Суммарные бутаны		272
Углеводороды C <sub>5+</sub>		100
Топливный газ		88
Другие (вода, CO <sub>x</sub> , кокс и т. д.)		2980
Всего	5204	5204

\* В предположении, что побочные продукты используются как топливо, для получения 5204 т метанола требуется около 155 млн фут<sup>3</sup>/сут в н. у. природного газа (4,2 млн м<sup>3</sup>/сут в н. у.).

Благодаря высокому выходу олефинов и низкому выходу легких фракций процесс *МТО* не требует системы охлаждения этилена. Оптимизация конструкции реактора и выполнение функционально-стоимостного, а также и пинч-анализа (хотя они пока еще не применяются в промышленных масштабах) позволили получить дополнительную экономию проектной себестоимости. Подготовлено несколько комплектов методик для определения проектных требований и затрат на проекты *МТО*. Они предусматривают исследование проектных требований и затрат на инженерные коммуникации, необходимые для эксплуатации автономных установок *МТО*, а также на комплексные проекты по переработке природного газа в полиолефины.

## БАЗА ДЛЯ СРАВНЕНИЯ ЭКОНОМИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ

Для содержательного сравнения экономических показателей сделан ряд предположений о ценообразовании. В капитальные затраты внесены поправки, отражающие удаленность местоположения. Надбавки на инженерные коммуникации приняты равными 35% от расчетной стоимости строительно-монтажных работ в пределах зоны технологических установок. Предполагается, что такое приближение приемлемо для комплексных установок.

Цены на продукты приняты приблизительно отражающими уровень цены на сырую нефть, равный 18 долл. за баррель (1 барр.  $\approx 0,159$  м<sup>3</sup>). Цена на природный газ принята равной 0,50 долл. за 1 млн БТЕ (1 млн БТЕ  $\approx 1,055$  ГДж) и отражает удаленность источников газа. Предполагается, что совокупная цена на жидкие синтетические продукты на 5 долл./барр. превышает цену сырой нефти, а цена на газообразные продукты равна местным ценам на топливный газ.

Выход полиолефинов принят равным 98 %масс. от моноолефинового сырья. Цены на полиолефиновые продукты исходят из исторических спотовых и контрактных цен для Западной Европы, приблизительно отражающих цену сырой нефти в 18 долл./барр.

Сделано также предположение относительно затрат на транспортировку, чтобы считать цену продажи после морской перевозки из удаленного региона на такие про-



мышленные рынки, как Западная Европа или Соединенные Штаты. Эти затраты могут существенно меняться в зависимости от проекта и местоположения рынка, а также от затрат на топливо. На цену продажи после транспортировки могут также влиять плата за транспортную обработку и ввозные пошлины.

Постоянные затраты приняты равными 5% от расчетной стоимости строительно-монтажных работ в пределах зоны технологических установок и включают в себя затраты на рабочую силу, контроль, накладные расходы, затраты на обслуживание, налоги и страхование, а также процент на оборотный капитал (табл. 15.1.2).

**Таблица 15.1.2.** Экономическая база производства жидких синтетических продуктов и полиолефинов

Пункт	Затраты
Сметная стоимость строительно-монтажных работ в пределах зоны технологических установок	С учетом удаленного местоположения
Инженерные коммуникации	35% от расчетной стоимости строительно-монтажных работ в пределах зоны технологических установок
Другие затраты*	Включены
Время пребывания в эксплуатации, сут/г.	340
Срок реализации проекта, лет	20 (из них 17 в эксплуатации)
Уровень цен на сырую нефть, долл./барр.	18
Цена на природный газ, долл./млн БТЕ	0,50
Цена на жидкие синтетические продукты, долл./барр.	23
Цена на полиэтилен, долл./т	800
Цена на полипропилен, долл./т	705
Цена на метанол, долл./т	85
Транспортные расходы, долл./т:	
для жидких продуктов	12
для полиолефинов	40
Постоянные эксплуатационные затраты	5% от расчетной стоимости строительно-монтажных работ в пределах зоны технологических установок

\* К другим затратам относятся затраты на катализаторы, лицензионные сборы и прочие расходы заказчика.

**РАСЧЕТ КАПИТАЛОВЛОЖЕНИЙ**

Капитальные затраты рассчитывались посредством пересчета по расчетной стоимости строительно-монтажных работ в пределах зоны технологических установок. Последние определялись путем сопоставления сведений о затратах, приведенных в различных работах и публикациях, а также внутренней информацией UOP. Ниже разъясняются исходные данные и предположения, использованные при выводе их величины.

На рис. 15.1.5 сравниваются проектные затраты по вариантам, рассматриваемым в данной главе. Капитальные затраты на комплекс по производству ЖСТ и на тот же

комплекс, объединенный с производством метанола, примерно одинаковы и составляют около 1,2 млрд долл. Таковы же капитальные затраты на комплекс по производству полиолефинов. Добавление мощностей по производству олефинов и полиолефинов увеличивает капитальные затраты примерно до 2 млрд долл.

**Капитальные затраты на ЖСТ-комплекс.** Капитальные затраты на комплекс по производству ЖСТ производительностью 50 000 барр. за рабочие сутки, перерабатывающий ежедневно около 450 млн фут<sup>3</sup> в н. у. природного газа, составляют около 1,25 млрд долл. Эти затраты учитывают все надбавки на удаленное местоположение и составляют 25 000 долл. на 1 барр./сут производительности. Затраты на производство синтез-газа приняты равными 60% от капитальных затрат на ЖСТ-комплекс в пределах зоны технологических установок [3].

**Капитальные затраты на комплекс по производству ЖСТ и метанола.** На секции синтеза и очистки метанола приходится около 28% от капитальных затрат на установку по производству метанола [4]. Метанольная установка мирового масштаба имеет производительность около 5000 т/сут ( $\approx 1,7$  млн т/г.). Пересчет затрат на синтез и очистку метанола при такой производительности показывает, что капитальные затраты на эти секции составят около 80 млн долл. При объединении их с такими же мощностями по производству синтез-газа, как в рассмотренном выше случае комплекса по производству ЖСТ с производительностью 50 000 барр. за рабочие сутки, около 38% синтез-газа будет расходоваться на производство метанола. Такой комплекс будет давать 5300 т метанола высокой чистоты и 31 000 барр. жидких продуктов за рабочие сутки. При меньшем выходе жидких продуктов производительность установок для синтеза Фишера — Тропша и облагораживания продуктов, как и затраты на них, будут меньше. После добавления затрат на инженерные коммуникации, катализаторы, лицензионных отчислений и других расходов суммарные капиталовложения в комплекс по производству ЖСТ и метанола лишь незначительно превысят капиталовложения в комплекс по производству ЖСТ.

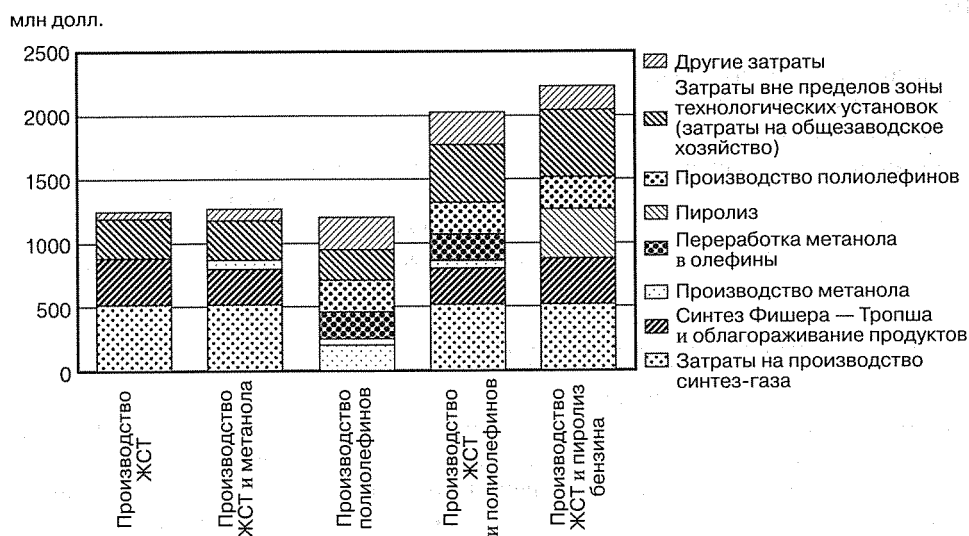


Рис. 15.1.5. Сравнение капиталовложений для рассматриваемых вариантов

**Капитальные затраты на комплекс по производству полиолефинов.** Производительность полиолефинового комплекса мирового масштаба определяется главным образом производительностью метанольных и полиолефиновых установок. Полиолефиновые установки мирового масштаба имеют производительность около 300 000 т/г. Если требуется получать равные количества полиэтилена и полипропилена, для производства 600 000 т полиолефинов в год установка *МТО* будет потреблять ежегодно около 1,8 млн т метанола. Секция очистки метанола интегрированного комплекса по производству полиолефинов может быть сильно упрощена, так как в качестве сырья установки *МТО* может применяться сырой метанол. Это существенно экономит затраты на метанольную установку, к тому же для интегрированного комплекса минимально снижается необходимый объем хранилищ промежуточного продукта. Капитальные затраты на такой комплекс составляют около 1,21 млрд долл. Сюда входят затраты на инженерные коммуникации, катализаторы, лицензионные отчисления и т. п. Учитывается поправка на удаленное местоположение, составляющая 15% относительно затрат для случая местонахождения на североамериканском побережье Мексиканского залива.

**Капитальные затраты на комплекс по производству ЖСТ и полиолефинов.** Добавление установки *МТО* и полиолефиновых установок позволяет превращать метанол в олефины, а затем в полиолефины. Превращение в полиолефины необходимо в связи с тем, что транспортировка олефинов из удаленного региона обойдется слишком дорого. Перевозка полиолефинов на дальние расстояния экономически оправдывает себя. Капитальные затраты на интегрированный комплекс по производству ЖСТ и полиолефинов составляют около 2 млрд долл. Сюда входят затраты на инженерные коммуникации, катализаторы, лицензионные отчисления и др. Учитывается поправка на удаленное местоположение, составляющая 15% относительно затрат для случая местонахождения на североамериканском побережье Мексиканского залива.

**Капитальные затраты на комплекс по производству ЖСТ, пиролизу бензиновой фракции и производству полиолефинов.** Наиболее распространенный сегодня способ производства полиэтилена и полипропилена предусматривает пиролиз бензиновой фракции. Жидкие синтетические продукты содержат компоненты с интервалом кипения бензиновых фракций. Ввиду высокого содержания *n*-парафинов эти фракции представляют собой привлекательное сырье для пиролиза с высоким выходом этилена. Бензиновую фракцию можно транспортировать в промышленные регионы, где имеются установки пиролиза, причем это наиболее распространенное направление сбыта бензиновых фракций комплексов по производству ЖСТ. Но так как в данной главе рассматриваются потенциальные преимущества интеграции производства полиолефинов и ЖСТ, имеет смысл включить в такой комплекс установку пиролиза. Доля бензиновой фракции в структуре выхода жидких синтетических продуктов значительно изменяется в зависимости от применяемого катализатора и рабочих условий установки Фишера — Тропша. Предположим, что эта доля составляет 28 %об. Это дает 14 000 барр. бензиновой фракции за рабочие сутки, но этого слишком мало для обеспечения сырьем установки пиролиза бензиновой фракции мирового масштаба. Экономические показатели такого проекта неудовлетворительны, поэтому доля бензиновой фракции в жидких продуктах установки Фишера — Тропша должна быть больше.

В итоге было принято, что в установку пиролиза направляется 56% жидких продуктов установки Фишера — Тропша. 28 000 барр./сут такого сырья, обогащенного *n*-парафинами, обеспечивают производство 442 000 т полиэтилена и 166 600 т полипропилена в год. Выход этилена значительно выше, чем при пиролизе традиционного

сырья. Проектные капитальные затраты на установку пиролиза в пределах ее границ составляют 380 млн долл.; соответствующие капитальные затраты на мощности по производству полиолефинов в пределах зоны технологических установок равны 360 млн долл. Суммарные капитальные затраты на такой комплекс слегка превышают 2,2 млрд долл. Сюда входят затраты на инженерные коммуникации, катализаторы, лицензионные отчисления и др. Учитывается поправка на удаленное местоположение, составляющая 15% относительно затрат для случая местонахождения на североамериканском побережье Мексиканского залива.

## СРАВНЕНИЕ ЭКОНОМИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ

Объединение производства метанола с производством жидких синтетических продуктов улучшает экономические показатели, если продажная цена метанола составляет 120 долл./т или более. Однако потребление метанола в традиционных целях (то есть для получения формальдегида, МТБЭ, хлористого метила, уксусной кислоты и т. д.) ограничивает возможности для удаленной переработки природного газа. Текущий спрос на метанол составлял около 30 млн т/г.; прогнозируется его увеличение за 10 лет до 37 млн т/г. Такой прирост спроса может обеспечить лишь две-три метанольные установки мирового масштаба, потребляющие в сумме около 665 млн фут<sup>3</sup>/сут природного газа (17,8 млн м<sup>3</sup>/сут) в н. у. Существует еще вероятность того, что новые проекты по производству метанола приведут к закрытию существующих заводов с более высокой себестоимостью производства, но это опять-таки дает ограниченные возможности и не способствует поддержанию высоких рыночных цен. Для рыночной конкурентоспособности альтернативных вариантов применения метанола (в топливных элементах или для переработки в олефины) требуются более низкие цены на метанол. В приводимых ниже сравнениях экономических показателей используется альтернативная цена на метанол, равная 85 долл./т. Пример дает наглядную сводку экономических показателей интегрированного комплекса по производству ЖСТ и метанола, направляемого на альтернативные рынки (например, для переработки в олефины). В этом случае экономические показатели комплекса по производству ЖСТ и интегрированного комплекса по производству ЖСТ и метанола практически одинаковы (табл. 15.1.3).

При переработке метанола в олефины и полиолефины добавленная стоимость продуктов, получаемых из природного газа, еще больше повышается. Есть публикации, в которых сравниваются экономические показатели стратегий переработки газа в удаленных регионах, предусматривающих производство СНГ, ЖСТ и полиолефинов [5, 6]. Ввиду большей ценности полиолефинов по сравнению с ЖСТ их производство примерно при таких же капиталовложениях обеспечивает более привлекательные экономические показатели — даже с учетом того, что ЖСТ реализуются по более высокой цене, чем обычные топлива. Производство полиолефинов дает валовую прибыль в 5,70 долл. на 1000 фут<sup>3</sup> перерабатываемого природного газа. Это более чем вчетверо превышает прибыль от производства ЖСТ. Такие показатели обеспечивают экономическую эффективность производства полиолефинов и при меньших масштабах по сравнению с производством ЖСТ, так что оно прибыльно как на крупных, так и на средних месторождениях природного газа.

Производство ЖСТ открывает огромный потенциал использования природного газа, связывая его с рынками, которые исторически обеспечиваются продуктами, получаемыми из нефти. Для многих компаний это обстоятельство стратегически важно, так как мировые запасы газа превышают запасы нефти, а новые газовые месторождения открыв-

**Таблица 15.1.3.** Сравнение экономических показателей комплекса по производству ЖСТ и интегрированного комплекса по производству ЖСТ и метанола

	Комплекс по производству ЖСТ	Комплекс по производству ЖСТ и метанола при цене метанола 120 долл./т	Комплекс по производству ЖСТ и метанола при цене метанола 85 долл./т
Капитальные затраты, млн долл.	1250	1264	1264
Потребление газа в н. у., млн фут <sup>3</sup> /сут	450	450	450
Жидкие синтетические продукты, барр./раб. сут	50 000	31 000	31 000
Метанол, т/сут	5309	5309	
Затраты на газ, млн долл./г.	80	80	80
Эксплуатационные затраты, млн долл./г.	78	78	78
Общие денежные затраты, млн долл./г.	158	158	158
Доход от продажи продуктов, млн долл./г.	391	459	396
Транспортные расходы	–27	–38	–38
Чистый доход, млн долл./г.	364	421	357
Валовая прибыль, млн долл./г.	206	263	200
Валовая прибыль, долл. на 1 млн фут <sup>3</sup> газа в н. у.	1,34	1,72	1,31
Валовая прибыль, долл. на 1000 м <sup>3</sup> газа в н. у.	50,0	64,2	48,9
Простая норма доходности, %	16,5	20,7	15,7
Внутренняя норма доходности (до налогообложения), %	12,8	16,6	12,1

вают и начинают разрабатывать быстрее, чем нефтяные. При высоких ценах на нефть экономика производства ЖСТ имеет привлекательные показатели, но возможность их падения повышает его экономические риски. Один из способов уменьшить эти риски — производить продукты с более высокой ценностью. Об этом свидетельствует пример с производством ЖСТ и полиолефинов (табл. 15.1.4).

В примере с производством ЖСТ и полиолефинов 38% синтез-газа направляется на получение метанола, который последовательно перерабатывается сначала в этилен и пропилен, а затем в полиэтилен и полипропилен. Остальные 62% синтез-газа преобразуют на установке Фишера — Тропша в жидкие продукты. Хотя такая интеграция требует существенно больших капиталовложений, валовая прибыль на единицу объема природного газа удваивается, а доходность проекта повышается с 13% в случае производства ЖСТ до 17% для интегрированного проекта производства ЖСТ и полиолефинов. В данном примере побочные продукты C<sub>4+</sub> установки МТО использовались как топливо. В этом случае объем побочных продуктов комплекса снижается, но из них извлекает-

**Таблица 15.1.4.** Сравнительные экономические показатели интегрированного комплекса по производству ЖСТ и полиолефинов

	Производство ЖСТ	Производство полиолефинов	Производство ЖСТ и полиолефинов	Производство ЖСТ, пиролиз бензиновых фракций и производство полиолефинов
Капитальные затраты, млн долл.	1250	1210	2030	2230
Потребление газа в н. у., млн фут <sup>3</sup> /сут	450	155	434	450
Жидкие синтетические продукты, барр./раб. сут	50 000	—	31 000	22 000
Полиэтилен, т/сут	—	882	882	1300
Полипропилен, т/сут	—	882	882	490
Побочные продукты, т/сут	—	—	—	1491
Затраты на газ, млн долл./г.	80	27	77	80
Эксплуатационные затраты, млн долл./г.	78	99	150	176
Общие денежные затраты, млн долл./г.	158	126	227	256
Доход от продажи продуктов, млн долл./г.	391	452	694	708
Транспортные расходы	—27	—24	—41	—42
Чистый доход, млн долл./г.	364	428	653	666
Валовая прибыль, млн долл./г.	206	301	426	410
Валовая прибыль, долл. на 1 млн фут <sup>3</sup> газа в н. у.	1,34	5,72	2,89	2,68
Валовая прибыль, долл. на 1000 м <sup>3</sup> газа в н. у.	50,0	213,5	107,9	100,0
Простая норма доходности, %	16,5	24,9	21,0	18,4
Внутренняя норма доходности (до налогообложения), %	12,8	20,0	16,9	14,6

ся лишь минимальная ценность. Если побочные продукты реализовывать отдельно или подмешивать в ЖСТ, их ценность увеличится, а доходность проекта возрастет.

В табл. 15.1.4 также приведены экономические показатели интеграции установки пиролиза и полиолефиновых установок с производством ЖСТ. Экономический эффект объединения в этом случае меньше, так как весь объем синтез-газа необходимо вначале преобразовать в ЖСТ. В данном примере для поставок остается ЖСТ в объеме

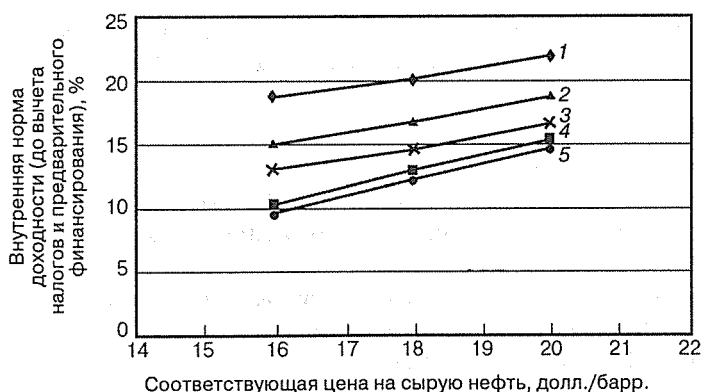
22 000 барр./сут, а также 350 000 т жидких побочных продуктов пиролиза. Последние состоят из неочищенных компонентов  $C_4$  ( $\approx 33\%$ ), пиролизного газа ( $\approx 59\%$ ) и котельного топлива ( $\approx 8\%$ ). За счет значительного увеличения капиталовложений можно построить дополнительные мощности для извлечения из побочных продуктов бутадиена и БТК. При этом потребуются дополнительные хранилища для этих продуктов. Вариант с интеграцией производства ЖСТ и пиролиза имеет несколько лучшие экономические показатели, чем вариант производства ЖСТ, но требует наибольших капиталовложений, дает наиболее широкую номенклатуру продуктов, которые необходимо транспортировать, и менее экономичен, чем интеграция производства ЖСТ и полиолефинов.

По прогнозам, к 2015 г. дополнительный спрос на этилен составит около 60 млн т, а на пропилен — 30 млн т. Если предположить, что за это время в строй войдут мощности с производительностью около 3 млн барр. ЖСТ за сутки, то из продуктов установки Фишера — Тропша будет производиться около 840 000 барр./сут бензиновой фракции, на что будет расходоваться 27 млрд фут<sup>3</sup> (723 млн м<sup>3</sup>) природного в н. у. за сутки. Пиролиз такого количества бензиновых фракций даст около 14 млн т этилена и 5 млн т пропилена за год. Таким образом, за счет других источников придется изыскивать свыше 75% дополнительного количества этилена и свыше 80% дополнительного пропилена.

Если же данное количество природного газа перерабатывать в интегрированном комплексе по производству ЖСТ и полиолефинов, то из бензиновых фракций установки Фишера — Тропша будет производиться около 1,86 млн барр./сут ЖСТ или 521 000 т бензиновых фракций за год. Кроме того, около 18,4 млн т этилена и 18,4 млн т пропилена за год даст процесс МТО. В предположении, что бензиновая фракция вывозится для пиролиза до легких олефинов, общее производство этилена составит 27,1 млн т/г. (18,4 + 8,7), а общее производство пропилена — 21,5 млн т/г. (3,1 + 18,4). За счет других источников придется изыскивать лишь 55% дополнительного этилена и почти 30% дополнительного пропилена.

## ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ЭКОНОМИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ

На рис. 15.1.6 показано влияние цен на сырую нефть на доходность различных способов переработки природного газа. Цены на полиолефины, как правило, изменяются



**Рис. 15.1.6.** Чувствительность экономических показателей к ценам на сырую нефть:

- 1 — производство полиолефинов; 2 — производство ЖСТ и полиолефинов; 3 — производство ЖСТ, пиролиз бензиновых фракций и производство полиолефинов; 4 — производство ЖСТ; 5 — производство ЖСТ и метанола (при цене метанола 85 долл./т)

вместе с ценами на нефть, но ввиду различия рыночных условий возможен некоторый их разброс. Однако показатели каждого из вариантов улучшаются по мере роста цен на нефть. Производство ЖСТ несколько более чувствительно к ценам на нефть и в районе 30 долл./барр. приближается по экономическим показателям к производству полиолефинов.

Проекты по производству ЖСТ могут быть привлекательными, когда цены на сырую нефть составляют 20 долл./барр. и выше. Интегрированные проекты по производству ЖСТ и полиолефинов могут иметь аналогичную доходность при уровне цен на нефть в 16 долл./барр. и выше.

## ВЫВОДЫ

- Производство продуктов с ценностью, превышающей ценность топливных материалов, требует больших капиталовложений, но улучшает экономические показатели проекта.
- Производство олефинов и полиолефинов из газа удаленных месторождений имеет больший рыночный потенциал, чем производство метанола.
- Новая технология производства метанола в сочетании с ценами на газ удаленных месторождений способна обеспечить цены на метанол с учетом доставки менее 90 долл./т.
- Процесс МТО компании UOP и Hydro обеспечивает на мощностях мирового масштаба идеальную связь между производством метанола и полиолефинов.
- Производство полиолефинов обеспечивает наибольшую доходность переработки газа удаленных месторождений.
- Слияние производств ЖСТ и полиолефинов имеет большой рыночный потенциал для извлечения прибыли из газа удаленных месторождений и обеспечивает лучшие экономические показатели, чем производство ЖСТ, но за счет больших капиталовложений.
- Совместное производство ЖСТ и полиолефинов обходится дешевле, чем интегрированное производство ЖСТ, пиролиз и получение полиолефинов из продуктов последнего.
- Совместное производство ЖСТ и полиолефинов имеет привлекательные экономические показатели при уровне цен на сырую нефть от 16 до 18 долл./барр.

## ЛИТЕРАТУРА

1. S. L. Wedden, "GTL Prospects," *Oil Gas J.*, 58–63, Mar. 12, 2001.
2. C. Eng, G. A. Peterson, T. Fuglerud, S. Kvisle, and H. Nilsen, "The UOP/Hydro MTO Process for Higher Natural Gas Profitability," Association Française de Techniciens et Professionnels du Pétrole (AFTP) Seminar, Paris, France, Oct. 7, 1998.
3. *Proceedings of the Gas-to-Liquids Clean Fuels Strategy Conference*, London, November 1998.
4. Chem Systems, "Developments in Methanol Production Technology," Process Evaluation Research Planning (PERP), 96/97S14, August 1998.
5. B. V. Vora, C. N. Eng, E. C. Arnold, H. Nilsen, S. Kvisle, and T. Fuglerud, "Natural Gas Utilization at Its Best," presented at Petrotech 98, Bahrain, September 1998.
6. J-M. Jaubert, F. Bouvard, S. A. Gembicki, and J. M. Andersen, "Natural Gas to Polyolefins," Qatar, March 2001.



# Глава 15.2

## ПРОЦЕСС *SYNTROLEUM*® ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ ПРИРОДНОГО ГАЗА В УГЛЕВОДОРОДЫ ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ

Ларри Уэйк и Мэттью Ниммо

*Syntroleum Corporation*

*Tulsa, Oklahoma*

### ВВЕДЕНИЕ

Термин *жидкое синтетическое топливо* (ЖСТ) в том смысле, в каком он употребляется в данной главе, обозначает получаемые из природного газа жидкие синтетические топлива высокой чистоты, не содержащие серу, ароматические углеводороды и тяжелые металлы. Технология ЖСТ всё чаще рассматривается как средство монетизации труднодоступных запасов газа и смягчения некоторых проблем экологического характера, с которыми в настоящее время сталкивается нефтяная промышленность.

Всё больше затрудняется монетизация постоянно растущих запасов природного газа как энергоресурсов. Текущая оценка доказанных запасов природного газа превышает 5200 трлн фут<sup>3</sup> [1]. Более половины этих запасов относятся к труднодоступным, разработка которых экономически нецелесообразна из-за неэкономичности транспортировки ввиду удаленности потенциальных рынков, размеров залежей или низкого качества вследствие загрязнения азотом, углекислым газом, сероводородом, ароматическими углеводородами и т. д. [2]. Труднодоступные запасы представляют собой большой потенциальный вклад в баланс нефтяных компаний, если они могут быть монетизированы.

В отношении энергоносителей нефтяная промышленность сталкивается с рядом проблем с топливами, получаемыми из нефти. Это экологические нормативы, предписывающие производить более чистые топлива, сырьё, становящееся всё тяжелее и загрязненнее, капиталовложения в технологическую модернизацию, которые становятся всё труднее оправдывать, и снижающееся содержание средних дистиллятов и бензиновых фракций. Возможность решения этих проблем с помощью технологии СЖТ, в сочетании с ее улучшенными экономическими показателями, подстегивает интерес к ее промышленному применению.

В данной главе кратко излагается химизм реакции Фишера — Тропша и дается обзор технологии СЖТ компании *Syntroleum*, в том числе описание главных составных частей процесса. Представлено сжатое рассмотрение качества топлив, производимых на заводах ЖСТ, содержащее описание выбросов, свойств и применения топлив. Главу завершает разбор преимуществ и экономических показателей процесса *Syntroleum*.

### ИСТОРИЯ РЕАКЦИИ ФИШЕРА — ТРОПША

В 1923 г. немецкие ученые Франц Фишер и Ганс Тропш обнаружили, что обработанные щелочью железные стружки в атмосфере окиси углерода и водорода при повышенных температурах и давлениях катализируют образование оксигенатных соединений и углеводородов [3]. После двух лет экспериментов было опубликовано сообщение о первом катализаторе Фишера — Тропша, состоявшем из железно-цинкового препарата. Через несколько лет после новаторской работы Фишера и Тропша в 1920-х гг. Фишер и Кустер

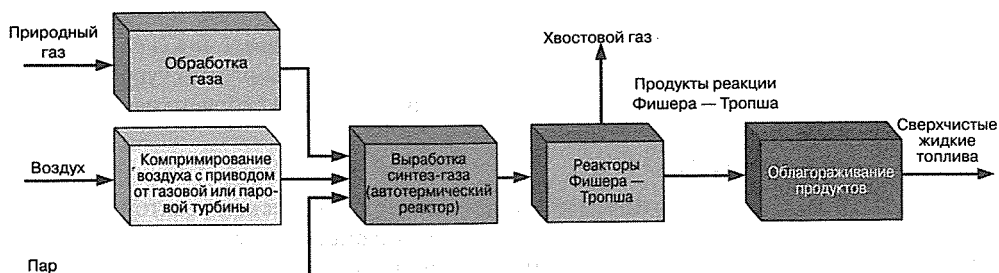
опубликовали первый отчет о гидрировании окиси углерода в жидкой (суспензионной) фазе [4]. Заявка на самый первый из известных патентов на реакцию Фишера — Тропша в жидкой фазе, выданный в 1936 г. д-ру Матиасу Пьеру из *I. G. Farbenindustrie* [5], была подана в конце 1928 г., опередив публикации Фишера примерно на три года. Последующие патенты, выданные в Соединенных Штатах и ряде европейских стран с конца 1930-х до начала 1950-х гг. [6–24], свидетельствуют о высоком уровне научно-исследовательских работ в этой области перед Второй мировой войной и во время нее. Главными участниками этих работ были немецкие компании *I. G. Farbenindustrie* и *Ruhrchemie*, хотя патенты на реакцию Фишера — Тропша в жидкой фазе были выданы и ряду американских компаний (*M. W. Kellogg Company*, *Celanese Corporation*, *The Texas Company* и *Standard Oil Development Company*). Сегодня лидирующими владельцами технологии ЖСТ являются *Syntroleum*, *Sasol*, *Shell*, *BP Amoco* и *ExxonMobil*.

## ИСТОРИЯ ПРОЦЕССА SYNTROLEUM

История процесса *Syntroleum* восходит к 1984 г., когда его создатель Кен Эйджи начал опыты с использованием воздуха в качестве источника кислорода в процессе СЖТ. После нескольких лет экспериментов в 1988 г. был подан ряд заявок на патенты, которые были выданы в 1989 г. В 1990 г. *Syntroleum* начала эксплуатировать свою первую опытную установку, которая продолжает работать по сей день. Установка имеет производительность 2 барр./сут и применяется для испытания различных катализаторов в неодинаковых рабочих условиях. В 1998 г., после приобретения нового здания и прилегающего участка земли в 100 акров, исследовательские мощности *Syntroleum* увеличились в 4 раза. В течение следующего года *Syntroleum* вместе с *Arco* (сейчас — *BP*) начала эксплуатацию установки производительностью 70 барр./сут с суспензионным реактором. Примерно через год работы демонстрационная установка была перемещена в Тулзу, где в 2003 г. начала работать в рамках программы сверхчистых топлив министерства энергетики США. Демонстрацию топлив планировалось проводить в автобусном парке управления городского транспорта Вашингтона и в национальном парке Денали. По состоянию на 2001 г. *Syntroleum* лицензировала свою технологию нескольким компаниям, в том числе *Texaco*, *Marathon*, *Arco*, *YPF*, *Enron*, *Kerr McGee*, *Ivanhoe* и правительству Австралии. *Syntroleum* основала множество союзов, связанных с производством, испытанием и аттестацией топлива, испытанием и производством катализаторов, а также проектированием наземных и плавучих установок по производству ЖСТ.

## ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА

Процесс *Syntroleum* состоит из следующих этапов переработки природного газа в конечный топливный продукт: 1) предварительной обработки газа; 2) компримирования воздуха; 3) выработки синтез-газа; 4) синтеза Фишера — Тропша и 5) обогащения продукта. Из 1000 фут<sup>3</sup> природного газа в н. у. процесс вырабатывает около 1 барр. синтетических углеводородов. Максимальная производительность линии по производству ЖСТ составляет около 11 500 барр./сут. Процесс производит также побочные продукты нескольких наименований, хвостовой газ, воду и тепло, которое можно использовать для выработки таких продуктов, как электричество и пар для установок обессоливания. Процесс *Syntroleum* можно приспособить как для наземного, так и для морского применения. Он может быть рассчитан на обслуживание малых газовых месторождений. На рис. 15.2.1 показана технологическая схема процесса в пределах границ установки.

Рис. 15.2.1. Технологическая схема процесса *Syntroleum*

### Предварительная обработка сырьевого газа

Уровень предварительной обработки сырьевого газа определяется его составом и предъявляемыми к нему требованиями *Syntroleum*, ограничивающими содержание компонентов, вредных для каталитических реакторов. Краткое изложение этих требований приведено в табл. 15.2.1.

Таблица 15.2.1. Технические условия *Syntroleum* на сырьевой газ

Компоненты	Максимальное содержание
Этан и более тяжелые, %мольн.	5
CO <sub>2</sub> , %мольн.	20
N <sub>2</sub> , %мольн.	25
Соединения серы, г/т	10

Отвечающий этим требованиям газ подлежит минимальной предварительной обработке. В данном случае единственное, что необходимо сделать, — это удалить серу. Для снижения концентрации последней до величины 100 мг/т, требуемой для каталитических процессов, используются кобальт-молибденовые и цинкооксидные защитные слои. Если пределы содержания CO<sub>2</sub> и/или серы в сырьевом газе превышены, целесообразность его переработки определяется затратами на предварительную обработку. И наконец, можно перерабатывать газ с превышением содержания этана и более тяжелых углеводородов в сжиженный природный газ (СПГ) для получения дополнительного дохода либо превращать компоненты C<sub>2+</sub> в метан, чтобы использовать его как сырьё. Выбор определяется количеством подающегося извлечению СПГ и рыночными условиями. В общем, технические условия на сырьевой газ для процесса *Syntroleum* позволяют извлекать прибыль из низкорентабельных газовых месторождений.

### Компримирование воздуха

Уникальной особенностью процесса *Syntroleum* является использование воздуха как источника кислорода. Компрессор технологического воздуха, приводимый в действие паровой или газовой турбиной, подает в секцию генерации синтез-газа стехиометрическое количество кислорода, необходимое для выработки синтез-газа с соотношением H<sub>2</sub>:CO около 2:1. Всасываемый воздух фильтруется, чтобы избежать коррозии и эрозии вращающихся узлов и потери активности катализатора. Серийно выпускаемые газовые

турбины работают на низкокалорийном хвостовом газе, побочно производимом реакторами Фишера — Тропша. Поток хвостового газа высокого давления, кроме того что он используется как топливо, создает часть полезной мощности на валу турбодетандера. В паровых турбинах хвостовой газ используется для выработки рабочего пара.

### Производство синтез-газа

Процесс *Syntroleum* вырабатывает в фирменном автотермическом реакторе (*ATR*) разбавленный азотом синтез-газ, представляющий собой смесь водорода и окиси углерода. Перед подачей в *ATR* предварительно очищенный природный газ, пар и воздух тщательно смешиваются. Реакция протекает в присутствии промышленно производимого катализатора и вырабатывает синтез-газ с соотношением  $\text{H}_2:\text{CO}$ , равным примерно 2:1. Реакции, протекающие в реакторе *ATR*, показаны на рис. 15.2.2.

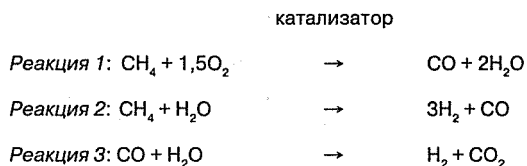


Рис. 15.2.2. Выработка синтез-газа

Чистый тепловой эффект всех трех реакций — избыточное тепло, которое используется для выработки пара высокого давления. Попутно производимая вода улавливается, очищается и используется в качестве подпиточной. При необходимости катализатор можно периодически регенерировать воздухом и водородом, чтобы удалить образующийся кокс; минимальный расчетный срок его службы составляет 4 года. После выхода из автотермического реактора синтез-газ охлаждают и компримируют, а вслед за этим подают в реакторы Фишера — Тропша.

### Синтез Фишера — Тропша

Разбавленный азотом синтез-газ из реактора *ATR* компримируется и подается в реакторы Фишера — Тропша, где образуются преимущественно синтетические углеводороды с высоким содержанием парафинов. Компримированный синтез-газ подается в основание реактора Фишера — Тропша и барботируется через суспензию, состоящую из жидкости Фишера — Тропша и взвешенных в ней частиц фирменного и промышленно производимого кобальтового катализатора. На активной поверхности катализатора окись углерода гидрируется до парафиновых углеводородов различной молекулярной массы. Равновесная реакция показана на рис. 15.2.3. Избыточное тепло реакций Фишера — Тропша отводится выработкой пара низкого давления. Катализаторы *Syntroleum* дают распределение Андерсона — Шульца — Флори, соответствующее, в зависимости от рецептуры, величине вероятности роста цепи  $\alpha$  в интервале от 0,88 до 0,94. Непрореагировавший синтез-газ выходит через верх реактора и может использоваться как сырьё для последующей ступени или как топливо для газовой турбины. Кобальтовый катализатор с минимальным четырехлетним расчетным сроком службы постоянно регенерируется, чтобы поддерживать высокий уровень активности. Каждый реактор производит два потока углеводородов (легкую жидкость Фишера — Тропша и одноименную тяжелую жидкость) и три побочных продукта: воду, хвостовой газ и избыточное тепло. Неочищенные

тяжелые и легкие продукты синтеза Фишера — Тропша подаются в секцию обогащения продукта для переработки в топливо. *Syntroleum* также разработала и лицензирует процесс Фишера — Тропша, протекающий в неподвижном слое.

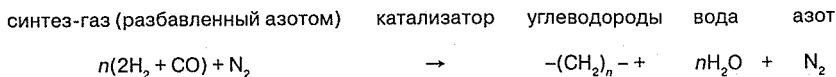


Рис. 15.2.3. Реакция Фишера — Тропша

## Облагораживание продуктов

Конечным этапом установки СЖТ компании *Syntroleum* является секция обогащения продукта, превращающая парафиновый продукт реакторов Фишера — Тропша в топливный. Секция состоит из установок дистилляции и гидрообработки, аналогичных по конструкции тем, что применяются на НПЗ. Фактическая конструкция и схема секции обогащения зависит от номенклатуры продукции и технических условий на продукты. Хотя схемы переработки могут быть различными, к ней предъявляется несколько требований общего характера:

- 1) дистилляция продукта Фишера — Тропша на две или более фракций;
- 2) гидропереработка одной фракции или более для улучшения низкотемпературных свойств;
- 3) перегонка гидрообработанного продукта в конечные продукты.

Благодаря высокой чистоте и постоянству качества продуктов синтеза Фишера — Тропша капитальные и эксплуатационные затраты на секцию обогащения меньше, чем на аналогичное оборудование, перерабатывающее нефтепродукты. Получить экономию себестоимости позволяют следующие специфические факторы:

- Так как сырьё не содержит серы, к конструкционным материалам установки гидрообработки предъявляются пониженные требования (например, для реактора не требуется покрытие из нержавеющей стали), что снижает ее стоимость. Кроме того, полностью устраняется необходимость извлечения серы.
- Расход водорода ниже (менее 50% от расхода на обогащение нефтепродуктов, получаемых из типичного сернистого сырья), что снижает не только эксплуатационные затраты на производство водорода, но и расходы на компримирование подпиточного и рециркулирующего водорода.
- По более мягким условиям гидрообработки (то есть низким давлениям и температурам) обнаруживается большее сходство с установками гидроочистки топлив, чем с установками их гидропиролиза.
- Благодаря способности высокомолекулярных *n*-парафинов крекироваться до низкомолекулярных в самой установке гидрообработки топлив исключается необходимость независимой установки пиролиза или коксования остатков. Сырьё не содержит таких примесей, как полициклические ароматические соединения и тяжелые металлы (например, никель и ванадий), поэтому непревращенный нижний продукт можно возвращать в реактор для полного превращения.

В установках гидропиролиза и гидроочистки, лицензируемых *Syntroleum*, применяются промышленно производимые катализаторы гидрообработки. В целом все эти особенности снижают сложность и затраты на производство сверхчистых топлив по сравнению с традиционными НПЗ.

## ПРЕИМУЩЕСТВА ПРОЦЕССА

Процесс *Syntroleum* обладает несколькими преимуществами над конкурирующими процессами. При выработке жидкостей Фишера — Тропша вместо чистого кислорода используется воздух. Это снижает стоимость установки и повышает безопасность персонала. Кроме того, процесс производит несколько видов утилизируемых побочных продуктов — хвостовой газ, тепловую энергию и воду. Их утилизация снижает эксплуатационные затраты и обеспечивает дополнительный доход. Процесс обладает преимуществом гибкости в отношении рабочей схемы и качества сырья, что позволяет приспособить его к широкому интервалу условий. И наконец, как было обозначено выше, отсутствие таких примесей, как сера, ароматические соединения и тяжелые металлы, упрощает конструкцию секции облагораживания установки.

### Применение воздуха вместо кислорода

Использование окружающего воздуха в качестве источника кислорода для реактора *ATR* — уникальная особенность процесса *Syntroleum*, дающая ему ряд преимуществ над конкурирующими процессами, которым необходимы установки разделения воздуха для получения чистого кислорода. Во-первых, использование окружающего воздуха существенно снижает капитальные и эксплуатационные затраты, так как исключается необходимость оборудования глубокого охлаждения, требующего дорогостоящих конструкционных материалов и значительного расхода электроэнергии (что часто упускают из виду при расчетах эффективности). Для подачи воздуха в реакторы процесс *Syntroleum* использует типовые турбины и компрессоры. Такие турбины и компрессоры широко применяются на электростанциях и в нефтегазодобыче. Во-вторых, жидкий кислород чрезвычайно взрывоопасен; для работы с ним нужны квалифицированный персонал и жесткий график технического обслуживания. Использование окружающего воздуха, напротив, повышает безопасность установки, так как присутствие инертного азота обеспечивает дополнительный контроль над тепловой энергией, высвобождаемой в реакторах *ATR* и Фишера — Тропша. Выгоды от такого контроля выражаются: 1) в достаточно однородном распределении температур; 2) умеренном росте температур в реакторе *ATR*; 3) более эффективном отводе тепла из реакторов Фишера — Тропша и 4) минимальном коксообразовании.

Хотя процесс *Syntroleum* использует вместо чистого кислорода воздух, размеры реакторов Фишера — Тропша увеличиваются незначительно, так что они обходятся не дороже, чем реакторы, работающие на кислороде. В процессе *Syntroleum* сырьё проходит через реакторы однократно; для кислородных реакторов нужен рециркуляционный контур. Рециркуляция способствует накоплению инертных компонентов ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_1$ ,  $\text{C}_2$  и т. д.), разбавляет синтез-газ и во многих отношениях действует так же, как азот в процессе *Syntroleum*. Чистый эффект выражается в том, что система подачи воздуха и реакторы Фишера — Тропша процесса *Syntroleum* в большинстве случаев обходятся дешевле, чем установка разделения воздуха и реакторы Фишера — Тропша процесса, работающего на кислороде.

### Побочные продукты

Все три побочных продукта — вода, хвостовой газ и тепло — улавливаются и утилизируются, давая подпиточную воду, топливо, пар и дополнительные продукты, которые можно экспортировать на близлежащие рынки. На каждый баррель неочищенных угле-

водородов производится около 1,1 барр. воды. Вода содержит примеси, в том числе взвешенные парафины и небольшие количества растворенных оксигенатов, таких как спирты, и неорганических ионов, например ионы аммония. Вода подается в колонну отпарки сточных вод, где от нее отделяют летучие компоненты и направляют их в установку предварительного риформинга для извлечения углеводородов. Отпаренная вода направляется на установку очистки сточных вод и перерабатывается в подпиточную воду для холодильных башен и технологических котлов. Другой побочный продукт — хвостовой газ — представляет собой чистый и достаточный источник энергии и используется в подогревателях, газовых турбинах и генераторах производства дополнительной электроэнергии. Хвостовой газ в качестве топлива заменяет природный, снижая эксплуатационные затраты и повышая КПД установки. Хвостовой газ можно также поставлять на близлежащие НПЗ для выработки пара или электроэнергии. И наконец, последним побочным продуктом является пар высокого и промежуточного давления, вырабатываемый соответственно реакторами *ATR* и Фишера — Тропша. Пар имеет множество применений, начиная от паровых турбин для выработки электроэнергии и/или компримирования воздуха до регенерации воды, в том числе для ее отпарки и опреснения.

### Гибкость и простота процесса

Процесс *Syntroleum* обладает большим запасом гибкости. В соответствующих условиях он остается экономически эффективным при величинах производительности до 6000 барр. синтетического топлива в сутки. Для производства 6000 барр./сут синтетического топлива в течение 20 лет достаточно запасов газа общим объемом менее 50 трлн фут<sup>3</sup>. Процесс можно спроектировать так, чтобы вырабатывать излишек электроэнергии с целью сбыта. Например, энергию хвостового газа и пара можно использовать для выработки электроэнергии посредством газовых турбин, а дымовой газ последних можно пропускать через теплоутилизационные парогенераторы, чтобы получать дополнительный пар для выработки электроэнергии. Процесс может использоваться на морских плавучих установках производства, хранения и выгрузки продукции, а также на баржах. Морская инфраструктура переработки и транспортировки газа на рынки обычно строится вокруг группы нефтяных и газовых залежей. Во многих случаях стоимость транспортировки газа на берег непомерно высока, поэтому газ закачивают обратно, сжигают в факельных установках и/или сбрасывают в атмосферу после улавливания конденсата и/или СНГ. Плавучие установки *Syntroleum* позволяют осуществлять экономически эффективную добычу газа из изолированных залежей и перерабатывать его в более ценные продукты. Наконец, не исключена возможность того, что когда-нибудь пар и хвостовой газ, вырабатываемые процессом, будут использоваться для добычи крупнейшего из известных источников природного газа — газогидратных залежей метана. В принципе, хвостовой газ и пар можно применять для подогрева морской воды и получения подогретого рассола, который вполне подойдет для плавления гидратов и высвобождения газа в целях переработки его в синтетические углеводороды.

### КАЧЕСТВО ТОПЛИВНЫХ ПРОДУКТОВ ПРОЦЕССА *SYNTROLEUM*

Ниже рассматриваются свойства синтетических топливных продуктов. Данные отражают результаты анализов, проведенных в 2001 г. в лабораториях *Syntroleum*, государственных лабораториях, в том числе в Юго-Западном научно-исследовательском институте, и производителями автомобилей, такими как *Volkswagen* и *Daimler Chrysler*.

### Синтетическое дизельное топливо (S-2)

Синтетическое дизельное топливо, производимое процессом *Syntroleum*, известное также под маркой S-2, представляет собой высокопарафинистый дистиллятный продукт с высоким цетановым числом, пригодный для использования в обычных дизельных двигателях, двигателях с зажиганием при повышенной степени сжатия и в топливных элементах. По физическим свойствам S-2 схож с нефтяными дизельными топливами, но при сгорании дает меньше загрязняющих выбросов. При нормальной температуре и атмосферном давлении S-2 представляет собой бесцветную, стабильную и экологически безвредную жидкость, которую можно транспортировать, хранить и перекачивать теми же способами, что и нефтяное дизельное топливо. В табл. 15.2.2 приведено сравнение свойств S-2 и обычных дизельных топлив.

**Таблица 15.2.2.** Характеристики дизельных топлив, измеренные Юго-Западным научно-исследовательским институтом

Характеристика	S-2	EPA № 2	CARB	Шведское
Удельный вес	0,77	0,85	0,83	0,82
Сера, г/т	0	350	155	< 10
Ароматические углеводороды, %об.	0	31	8	4
Цетановое число	74	47	51	52

Благодаря своим характеристикам S-2 превосходит дизельные топлива, получаемые из нефти. Во-первых, ввиду высокого содержания парафинов (99%) и отсутствия ароматических углеводородов S-2 имеет цетановое число, равное 74. Для сравнения можно указать, что минимальное цетановое число составляет 40 для США и 50 для Европы. Обладая высоким цетановым числом, S-2 уменьшает задержку воспламенения, особенно при холодном пуске, и без каких-либо присадок, повышающих цетановое число, увеличивает мощность и улучшает характеристики двигателя. Это топливо не содержит сколько-нибудь заметных количеств серы, ароматических соединений или тяжелых металлов. Испытания, проведенные Юго-Западным научно-исследовательским институтом, подтвердили, что благодаря этому свойству S-2 дает наименьший уровень выбросов всех категорий загрязнителей по сравнению с дизельными топливами EPA № 2, CARB и *Swedish City*. Результаты этих испытаний обобщены в табл. 15.2.3. Кроме того, ввиду отсутствия заметного содержания олефинов и ароматических углеводородов S-2 не порождает таких проблем, связанных с потерей стабильности, как образование смол и нерастворимых органических соединений, характерных для обычных дизельных топлив. Другое преимущество, обусловленное отсутствием примесей, — совместимость S-2 с устройствами обработки выхлопных газов и топливными элементами, чувствительными к уровню содержания серы в дизельном топливе. Так как S-2 не содержит серу и тя-

**Таблица 15.2.3.** Выбросы нормированных загрязняющих веществ при сжигании дизельных топлив

Испытуемое топливо	Измеренный уровень выбросов, г/(л. с. · ч)			
	HC	CO	NO <sub>x</sub>	PM
Дизельное топливо EPA № 2	0,12	1,2	4,0	0,10
Дизельное топливо CARB	0,09	1,1	3,7	0,08
Дизельное топливо <i>Swedish City</i>	0,09	1,2	3,6	0,08
Дизельное топливо S-2	0,07	0,8	3,2	0,06



желые металлы, каталитические устройства обработки выхлопных газов не подвержены потере активности, вызываемой примесями, которые обычно содержатся в традиционных топливах. Наконец, благодаря высокому содержанию изопарафинов *S-2* обладает хорошими низкотемпературными свойствами. Испытания показали, что температуры помутнения и закупорки холодного фильтра могут достигать соответственно до  $-30$  и  $-34$  °C. Из этого следует, что *S-2* не нужны присадки для улучшения низкотемпературных свойств и что двигатели, работающие в холодных климатических условиях на *S-2*, будут меньше подвержены закупорке топливопроводов, чем двигатели, работающие на традиционном дизельном топливе.

### Синтетическая бензиновая фракция (*FC-2*)

*FC-2* — обработанная водородом сверхчистая синтетическая бензиновая фракция, имеющая множество применений в нефтехимической и топливной отраслях промышленности. Она не содержит ароматические углеводороды, металлы и серу и имеет чистоту более 99,99%. Эти качества позволяют использовать *FC-2* как сырьё для установок пиролиза до этилена, в топливных элементах и в качестве топлива для двигателей с низкой степенью сжатия (4:1 или менее) либо подвергать ее дальнейшей переработке в высокооктановый бензин и СНГ.

**Применение в качестве сырья для производства этилена.** *FC-2* — превосходное сырьё для установки пиролиза на этилен. Предпочтительно сырьё с высоким содержанием парафинов, так как оно дает большой выход легких олефинов. По содержанию парафинов (99,99%) *FC-2* превышает любые бензиновые фракции, получаемые из нефти, — например, производимый в Саудовской Аравии прямогонный бензин *A-180*, содержание парафинов в котором колеблется от 90 до 95%.

**Применение в качестве топлива для двигателей внутреннего сгорания и для отопления зданий.** Благодаря высокому содержанию парафинов *FC-2* имеет низкое октановое число порядка 30, что делает его идеальным топливом для двигателей с низкой степенью сжатия (4:1). Добавив в схему переработки установку алкилирования, можно повысить октановое число *FC-2* и сделать его пригодным для применения на автотранспорте. Можно также крекировать *FC-2* до СНГ, получая бессернистое топливо для отопления жилых и промышленных зданий. Наконец, *FC-2* является превосходным заменителем топлива и используется в настоящее время в промышленных турбинах. Уровень выбросов от такого топлива значительно снижен, что исключает необходимость дорогостоящей очистки выхлопа.

**Применение в топливных элементах.** Применение *FC-2* в топливных элементах представляет собой весьма привлекательный способ получения водорода. Высокая парафинистость *FC-2*, точнее отсутствие в нем непредельных и ароматических углеводородов, благоприятствует минимальному коксообразованию на стадии риформинга в топливном элементе. Кроме того, отсутствие серы и тяжелых металлов в *FC-2* исключает необходимость десульфуризирующих слоев, защищающих катализатор риформинга. Испытания, проведенные *IdaTech*, показали, что по сравнению с другими топливами выход водорода на единицу объема примерно вдвое превышает выход СНГ или метанола. Эти свойства дают значительный вклад в снижение эксплуатационных затрат и улучшение экономических показателей топливных элементов, работающих на *FC-2*.

### Синтетический СНГ

Синтетический СНГ, применяемый для отопления жилых помещений, приготовления пищи и на транспорте, обладает незаурядными качествами по сравнению с обычным

СНГ. Синтетический СНГ не содержит таких примесей, как сероводород, углекислый газ, кислородсодержащие соединения и влага, которые присутствуют в обычном СНГ. Благодаря этим свойствам синтетический СНГ не требует какой-либо подготовки газа, в том числе дегидрирования и аминовой обработки. Отсутствие примесей означает также, что обращение с синтетическим СНГ более безопасно и что он более приемлем для конечных пользователей, в особенности в отношении загрязнения воздуха.

## КАПИТАЛЬНЫЕ ЗАТРАТЫ

На прибыльность установки СЖТ влияют несколько ключевых параметров. В их число входят производительность установки, капитальные затраты на нее (табл. 15.2.4), цена на газ, затраты на эксплуатацию и обслуживание, а также на транспортировку. Окончательную оценку затрат можно дать лишь на основании детальных предпроектных исследований. Приводимые здесь сведения о затратах основаны на исследованиях общего характера, обычно имеющих погрешность  $\pm 30\%$ . Оценка затрат сделана на основании следующих предположений:

- расчет производился в ценах 2001 г. для условий североамериканского побережья Мексиканского залива;
- в капитальные затраты включаются расходы на работы по проектированию, материально-техническому снабжению и строительству в размере 15%;
- погрешность оценки капитальных затрат составляет  $\pm 30\%$ ;
- из эксплуатационных затрат исключена стоимость природного газа;
- исключены следующие затраты: на трубопроводную и иную транспортировку газа за пределами завода; на извлечение газоконденсатных жидкостей из сырьевого газа; на водоснабжение из нетипичных источников, а также стоимость земельного участка, налоги, лицензии, разрешения, пошлины, пусковые затраты, страхование и затраты на предпроектные исследования.

**Таблица 15.2.4.** Общие экономические показатели установки СЖТ компании *Syntroleum* в рамках оценки капитальных затрат

Показатель	Расход
Капиталовложения в установку, тыс. долл. на баррель суточной производительности	25
Эксплуатационные затраты, долл./барр.	5,00

## ЛИТЕРАТУРА

1. Energy Information Administration Web site: [www.eia.doe.gov](http://www.eia.doe.gov).
2. B. Eisenberg et al., "Advanced Gas Conversion Technology for Remote Natural Gas Utilization," GPA Convention Paper, March 1994, p. 1.
3. Henry H. Storch, *The Fischer-Tropsch and Related Synthesis*, Wiley, New York, 1951, p. 1.
4. F. Fischer and K. Peters, "Catalytic Gas Reactions in Liquid Medium," *Brennstoff-Chem.*, 12:286–293, 1931.
5. M. Pier, (I. G. Farbenindustrie), "Verfahren zur katalytischen Reduktion der Oxyde des Kohlenstoffs," German Patent 630,824, May 14, 1936.
6. I. G. Farbenindustrie, "Improvements in the Manufacture and Production of Hydrocarbons of High Boiling Point," British Patent 449,274, June 24, 1936.

7. I. G. Farbenindustrie, "Improvements in and Apparatus for the Conversion of Oxides of Carbon and Hydrogen," British Patent 468,434, June 29, 1937.
8. Standard Oil Development Company, "An Improved Method of Controlling Exothermic Catalytic Reactions," British Patent 496,159, Nov. 25, 1938.
9. H. Dreyfus, "Improvements in or Relating to the Manufacture of Hydrocarbons and Other Products from Carbon Monoxide and Hydrogen," British Patent 505,121, May 5, 1939.
10. F. Duftschmid, E. Linckh, and F. Winkler, (I. G. Farbenindustrie), "Production of Valuable Hydrocarbons and Their Derivatives Containing Oxygen," U.S. Patent 2,159,077, May 23, 1939.
11. International Hydrocarbon Synthesis Company, "Procédé de synthèse catalytique en général et plus particulièrement applicable à la production synthétique d'hydrocarbures liquides à partir de mélanges gazeux à synthèse comprenant du monoxyde de carbone et de l'hydrogène," French Patent 855,378, Feb. 12, 1940.
12. H. Tramm (Internal Hydrocarbon Synthesis Company), "Forfaringsätt vid syntetisk framställning av kolvaten ur koloxid och vate samt på så sätt framställa produkter," Swedish Patent 104,113, June 18, 1941.
13. E. W. Riblett, (M. W. Kellogg Company), "Method of Catalytic Synthesis," U.S. Patent 2,250,421, July 22, 1941.
14. International Hydrocarbon Synthesis Company, "Procedimento per aumentare la resa in idrocarburi che bollono nel campo di ebollizione di olio per diesel, nella sintesi da monoossido di carbonio e idrogeno," Italian Patent 389,201, Oct. 29, 1941.
15. International Hydrocarbon Synthesis Company, "Procedimento per la produzione di olio da gas nell'idrogenazione catalitica di ossidi di carbonio," Italian Patent 390,152, Nov. 27, 1941.
16. International Hydrocarbon Synthesis Company (H. Tramm), "Forfaringsätt vid syntetisk framställning av kolvaten ur koloxid och vate samt på så sätt framställa produkter 482kb," Swedish Patent 104,113, Mar. 31, 1942.
17. H. Tramm and W. Wischermann, (Ruhrchemie), "Verfahren zur Durchführung der Kohlenoxydhydrierung über in flüssigem Medium aufgeschlämmten Kontakten," German Patent 744,185, Nov. 18, 1943.
18. H. Dreyfus, "Improvements Relating to the Production of Hydrocarbons," British Patent 564,730, Oct. 11, 1944.
19. H. Dreyfus (Celanese Corporation), "Production of Organic Compounds," U.S. Patent 2,361,997, Nov. 7, 1944.
20. H. Kolbel and P. Ackermann, (Steinkohlenbergwerk Rhienpreussen), "Verfahren zur Durchführung der Kohlenoxydhydrierung," German Patent 766,025, Feb. 8, 1945.
21. M. M. Stewart, R. C. Garrett, and E. E. Sensel, (The Texas Company), "Method of Effecting Catalytic Reaction between Carbon Monoxide and Hydrogen," U.S. Patent 2,433,072, Dec. 23, 1947.
22. F. J. Moore (The Texas Company), "Method of Effecting Catalytic Reactions," U.S. Patent 2,440,109, Apr. 20, 1948.
23. F. Schnur (Ruhrchemie), "Verfahren zur katalytischen Kohlenoxydhydrierung in flüssiger Phase," German Patent 817,596, Aug. 30, 1951.
24. H. Kolbel and P. Ackermann, (Steinkohlenbergwerk Rhienpreussen), "Verfahren zur Durchführung der Kohlenoxydhydrierung in einem flüssigen Medium," German Patent 764,166, Dec. 4, 1952.

## Глава 15.3

# ПРОЦЕСС СИНТЕЗА СРЕДНИХ ДИСТИЛЛЯТОВ КОМПАНИИ *SHELL*

Ф. Дж. М. Шпраувен  
*Shell International Oil Products*  
*Shell Global Solutions International B. V.*  
*Amsterdam, The Netherlands*

### КОНВЕРСИЯ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ В ЖИДКИЕ ПРОДУКТЫ

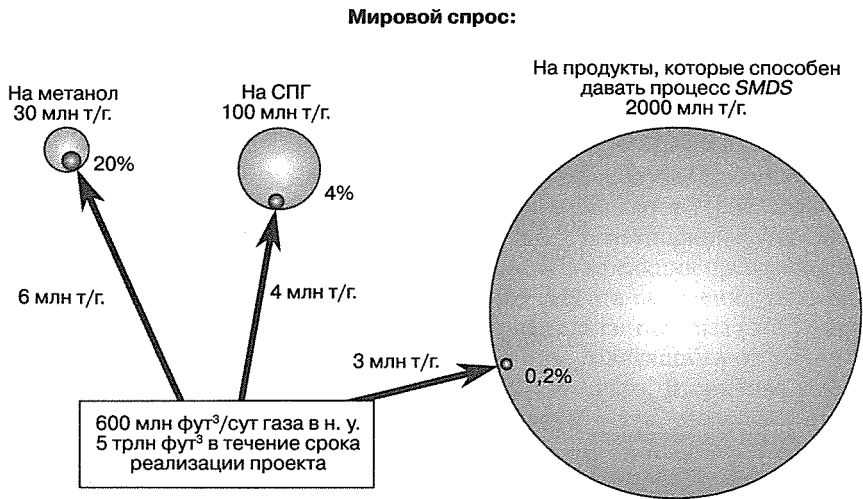
Большая часть мировых запасов природного газа сосредоточена в удаленных регионах. Их разработка сдерживается высокой стоимостью транспортировки и возможностями сбыта. В целях улучшения экономических показателей использования природного газа разработаны методы, отличные от трубопроводной транспортировки и сжижения (превращения в СПГ). Сегодня признанной технологией является химическое превращение газа в легко транспортируемые и востребованные рынком жидкие углеводороды (ЖСТ).

Одной из движущих сил технологии ЖСТ является рыночный спрос на чистые транспортные топлива, в частности на легкое дизельное топливо (газойль). Переработка природного газа дает исключительный по качеству газойль, не содержащий серу и ароматические соединения, отлично подходящий как компонент смешения, который позволяет удовлетворить ожидаемые в будущем требования к дизельным топливам. Другая движущая сила — ограниченность спроса на СПГ. Переработка природного газа в средние дистилляты обеспечивает разработку удаленных газовых месторождений независимо от газового рынка; продукты поставляются на необъятный глобальный рынок дистиллятов. Крупный завод ЖСТ с пропускной способностью 600 млн фут<sup>3</sup> газа в н. у. за сутки дает около 3 млн средних дистиллятов в год, обеспечивая около 0,2% от сегодняшней мировой потребности в средних дистиллятах, составляющей 2000 млн т/г. Современный объем мирового рынка СПГ составляет около 100 млн т/г., метанола — 30 млн т/г. (рис. 15.3.1).

### ВВЕДЕНИЕ

Технология СЖТ — это способ переработки природного газа в жидкие углеводороды. Процесс Фишера — Тропша для синтеза углеводородных топлив в присутствии металлического катализатора при низком давлении был запатентован в 1926 г. Он применялся в Германии в годы Второй мировой войны и в Южной Африке в процессе конверсии угля с целью возместить импорт нефти. В течение долгого времени процесс не был экономически рентабельным. Осуществляемая в настоящее время разработка новой и эффективной технологии призвана устранить этот недостаток.

Потенциал технологии СЖТ привел к появлению ряда компаний, ищущих возможности ее применения для повышения ценности запасов газа удаленных месторождений. Технология СЖТ предлагает новый способ получения средних дистиллятов, не дающий побочных остатков.



**Рис. 15.3.1.** Влияние продуктов, производимых из природного газа, на рыночный спрос

Первый проект промышленного применения *SMDS* был утвержден в 1989 г.; установка была сооружена в г. Бинтулу в штате Саравак, Малайзия (рис. 15.3.2). Производство было начато в 1993 г. — через 20 лет после того, как *Shell* начала исследования в этой области.



**Рис. 15.3.2.** Установка *SMDS* в Бинтулу, Малайзия

## ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА

Основные превращения в процессе *SMDS* включают в себя частичное окисление метана в синтез-газ и последующий синтез Фишера — Тропша с получением парафинов. Исходя из низшей теплотворной способности природного газа теоретический термический коэффициент полезного действия процесса составляет 78%:

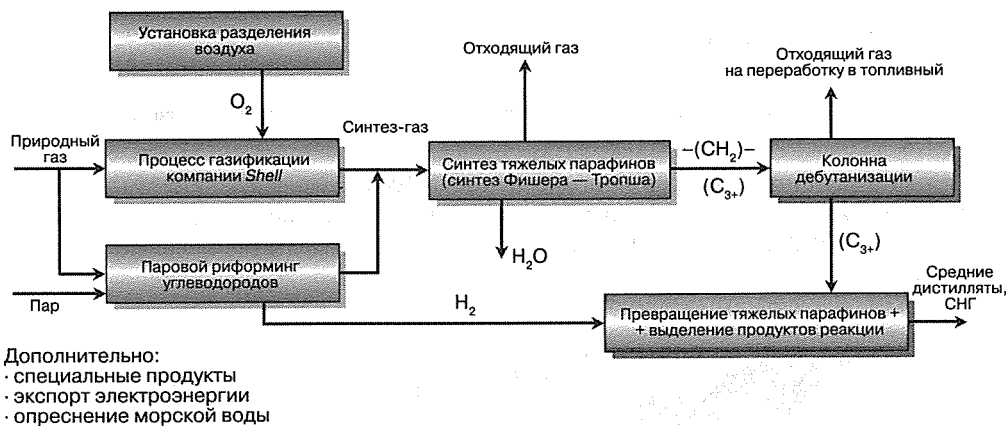
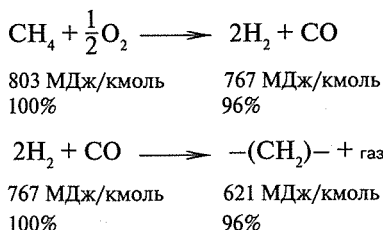


Рис. 15.3.3. Схема процесса синтеза средних дистиллятов компании *Shell*

На рис. 15.3.3 схематически изображены три основные стадии процесса.

К этим стадиям в процессе *SMDS* относятся получение синтез-газа, синтез тяжелых парафинов (синтез Фишера — Тропша) и превращение тяжелых парафинов. Ниже представлено их подробное описание, включающее несколько вспомогательных подразделов.

### Производство синтез-газа (процесс газификации *SGP* компании *Shell*)

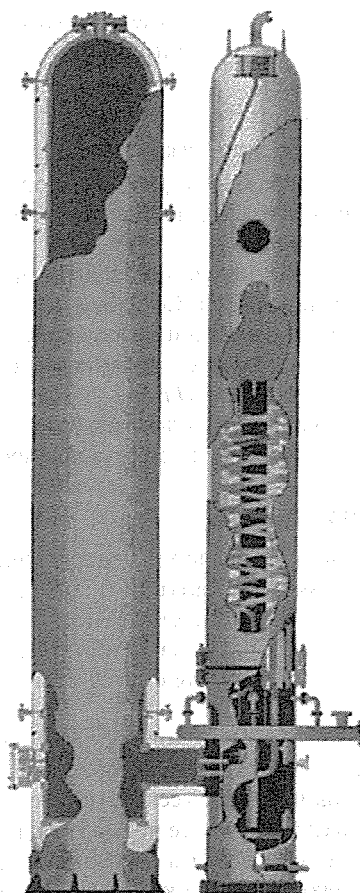
Синтез-газ, представляющий собой смесь водорода и окиси углерода, является одним из наиболее универсальных видов сырья для широкого спектра химических процессов. В технологии СЖТ синтез-газ играет роль промежуточного продукта в цепи превращения метана в жидкие углеводороды. Прямое превращение метана в углеводородные цепочки с экономически целесообразными избирательностью и глубиной превращения невозможно (по крайней мере, на данный момент времени).

Производство синтез-газа в технологии *SMDS* — сравнительно затратный этап: на него приходится от 50 до 60% от общих капитальных затрат на процесс. В пределах секции производства синтез-газа значительная часть себестоимости произведенного продукта образуется затратами на установки разделения воздуха.

При разработке технологии *SMDS* было установлено, что наиболее подходящим является сочетание:

- частичного окисления природного газа чистым кислородом посредством патентованного процесса газификации компании *Shell* (*SGP*);
- установки производства водорода (*HMU*), работа которой основана на паровом риформинге метана (*HSR*), для регулирования соотношения  $H_2/CO$  в синтез-газе.

Чистый кислород поступает от установки разделения воздуха. Процесс *SGP* основан на прямом частичном окислении без применения катализатора (рис. 15.3.4). Сырьё (природный газ) подвергается превращению в реакторе с огнеупорной футеровкой. Высокая температура обеспечивает благоприятное равновесие реакции превращения. В  $CO$  превращается более 95% углерода природного газа. Теплота окисления утилизируется в виде пара высокого давления и температуры. Охладитель синтез-газа (*SEC*) имеет специальную конструкцию с несколькими особенностями, зависящими от рабочих условий. Может быть предусмотрено получение перегретого пара. Вторичная утилизация тепла осуществляется в экономайзере питательной воды котла, расположенном после



**Рис. 15.3.4.** Процесс газификации *Shell* (*SGP*): газификатор и охладитель синтез-газа

охладителя. Часть пара отбирается для предварительного подогрева сырьевого газа и кислорода. Остальная часть используется для привода компрессоров установки разделения воздуха. Охлажденный синтез-газ до подачи в секцию синтеза проходит через скруббер с водяным орошением и защитные слои, где из него удаляются остатки реакционных компонентов.

С 1950-х гг. *SGP* превратился в высоконадежный и экономичный процесс для получения синтез-газа из природного газа, жидких углеводородов и угля. За годы эксплуатации установки в Бинтулу процесс доказал свою устойчивость и надежность. Не внося никаких изменений в процесс, можно спроектировать его с расчетом на значительно большую производительность, чтобы получить экономию за счет масштабов производства. Масштабирование процесса газификации природного газа опирается на разработки в области газификации нефти и угля.

Для реакции синтеза Фишера — Тропша требуется некоторая коррекция соотношения  $H_2/CO$  в синтез-газе, полученном из природного сырья. Процесс *SGP* дает синтез-газ с соотношением  $H_2/CO$ , близким к 1,7. В реакции синтеза  $H_2$  и  $CO$  участвуют в соотношении около 2.

Установка производства водорода обеспечивает дополнительный водород:

- для коррекции соотношения  $H_2/CO$  в синтез-газе, поступающем в секцию синтеза Фишера — Тропша;
- пиролиза тяжелых парафинов;
- обессеривания сырьевого природного газа.

Установка производства водорода (*HMU*), работа которой основана на паровом риформинге метана, дает, в зависимости от качества, требуемого различными потребителями, неочищенный либо чистый водород.

Могут быть рассмотрены альтернативные технологии производства синтез-газа, например автотермический риформинг (*ATP*). Согласно исследованиям, *ATP* мог бы конкурировать с процессом *SGP* при очень низких пароуглеродных соотношениях и путем рециркуляции  $CO_2$ . Для этого требуются исследования и разработки вне промышленно проверенного интервала условий процесса *ATP*.

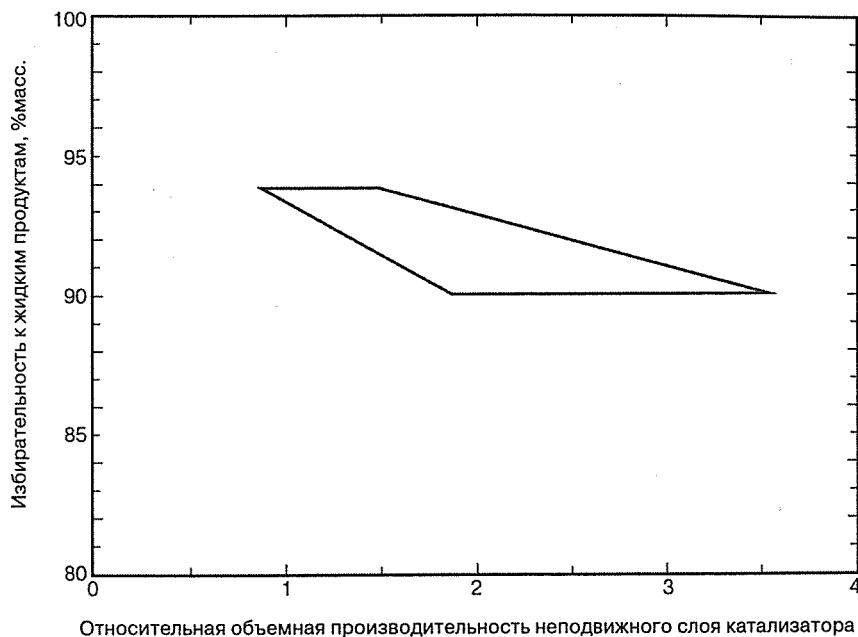
Для заводов *SMDS* следующего поколения производство синтез-газа с получением водорода паровым риформингом метана до сих пор остается предпочтительным вариантом.

## Синтез тяжелых парафинов

Секция синтеза тяжелых парафинов является центральной частью процесса *SMDS*. В этой секции в присутствии низкотемпературного кобальтового катализатора Фишера — Тропша осуществляется превращение синтез-газа в парафиновые углеводороды (и эквивалентное количество воды). Синтез на низкотемпературном кобальтовом катализаторе является наиболее подходящим для синтез-газа, полученного из природного газа.

Так как синтез Фишера — Тропша происходит с выделением большого количества тепла, главными параметрами конструкции реактора являются контроль температуры и отвод тепла. При этом производительность секции синтеза во многом определяет экономические показатели установки СЖТ. Более новые катализаторы обеспечивают очень высокую вероятность роста цепи, способствуя образованию длинных парафиновых цепей и минимизируя выход нежелательных легких продуктов (рис. 15.3.5). Последующее гидропревращение длинных парафиновых цепей обеспечивает гибкость номенклатуры продукции *SMDS*, что позволяет приспосабливаться к рыночным условиям.





**Рис. 15.3.5.** Потенциал катализа образования тяжелых парафинов в неподвижном слое. Рабочий интервал синтеза Фишера — Тропша в неподвижном слое катализатора построен по данным исследовательской опытной установки

Для коммерческой жизнеспособности СЖТ критически важны процесс синтеза углеводородов и характеристики катализатора Фишера — Тропша. Для превращения синтез-газа, получаемого из угля, широко применяются традиционные высокотемпературные процессы Фишера — Тропша. Такие процессы лучше всего подходят для получения автомобильного бензина и других легких продуктов.

Однако достижение большого выхода средних дистиллятов из синтез-газа, получаемого из природного газа, требует значительно более высокой вероятности роста углеводородных цепей, чем та, что обеспечивается классическими катализаторами на основе железа и кобальта.

Для высокоселективного получения длинноцепных парафиновых углеводородов из синтез-газа, производимого из природного газа, больше всего подходят низкотемпературные кобальтовые катализаторы, разработанные специально для процесса *SMDS*. Они обеспечивают высокий коэффициент использования теплотворной способности и углерода сырьевого синтез-газа. На рис. 15.3.6 показана зависимость распределения продуктов, синтезируемых из синтез-газа, производимого из природного газа, от вероятности роста цепи. При высокой вероятности последней выход легкого топливного газа снижается до минимума.

Целевую номенклатуру среднедистиллятных продуктов обеспечивает третья стадия — избирательный пиролиз и изомеризация тяжелых парафинов. Сочетание селективного превращения синтез-газа в тяжелые парафины с последующим гидропиролизом и изомеризацией в товарные продукты — ключ к высокому коэффициенту использования теплотворной способности и углерода, а также гибкости номенклатуры продуктов *SMDS*.

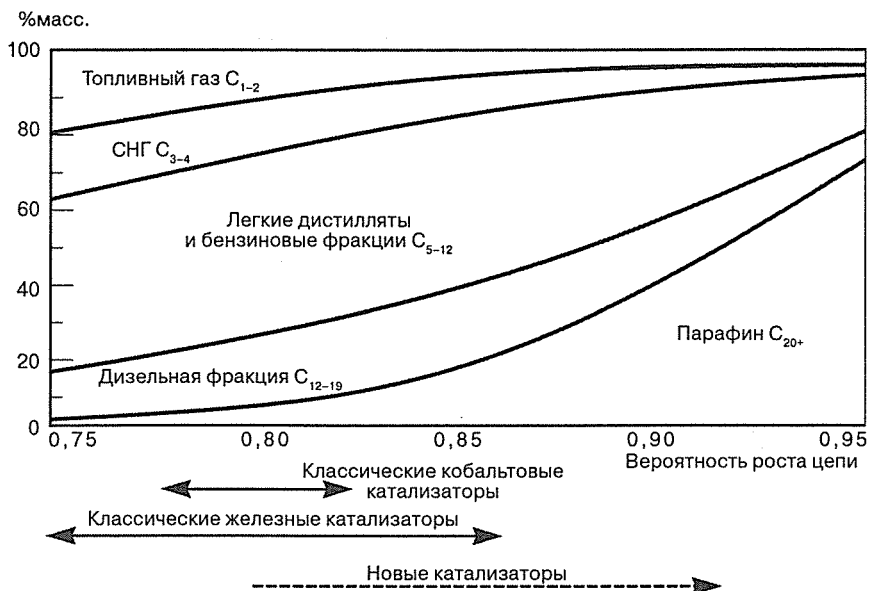


Рис. 15.3.6. Распределение продуктов синтеза Фишера — Тропша

### Технология реакторов синтеза тяжелых парафинов

С учетом высокой вероятности роста цепи, обеспечиваемой патентованными катализаторами синтеза компании *Shell*, для этапа синтеза можно рассмотреть различные технологии реакторов, предназначенных для синтеза тяжелых парафинов:

- реакторы псевдоожиженного слоя для газовой и твердой фаз;
- реакторы для трехфазной суспензии;
- реакторы неподвижного слоя.

Синтез Фишера — Тропша — чрезвычайно экзотермичный процесс с изменением энтальпии  $\text{CO}$ , равным  $-146$  МДж/кмоль, протекающий в сравнительно узком интервале температур. Ключевыми факторами для конструкции реактора синтеза тяжелых парафинов являются отвод тепла, температурная стабильность и контроль температуры.

### Реактор псевдоожиженного слоя для газовой и твердой фаз

Для осуществления крайне экзотермической реакции синтеза, ограниченной скоростью диффузии в порах катализатора, представляется привлекательной технология реактора псевдоожиженного слоя, работающего в газовой и твердой фазах. Коэффициенты теплопереноса достаточно велики, а при малых размерах частиц катализатора исключаются и ограничения массопереноса.

Вместе с тем имеют место эксплуатационные ограничения. Пока углеводородный продукт благодаря капиллярной конденсации находится внутри пор, частицы катализатора ведут себя как сухие. Когда же углеводородные компоненты начинают конденсироваться на наружной поверхности частиц, возникает состояние, характеризующееся точкой росы углеводородов, — агломерация частиц и ухудшение псевдоожижения слоя.

Окно для беспроблемной работы реактора Фишера — Тропша с псевдооживленным слоем определяется вероятностью роста цепи  $\alpha$  по Андерсону — Шульцу — Флори, глубиной превращения синтез-газа, рабочим давлением, рабочей температурой и энергией испарения парафинов, зависящей от длины цепи. Реактор Фишера — Тропша с псевдооживленным слоем катализатора может работать при высоких температурах, низком рабочем давлении и низкой глубине превращения; при этом он дает сравнительно легкие продукты.

Это подтверждается рабочими условиями в реакторах *Synthol* компании *Sasol* и в установке *Hydrocol* компании *Hydrocarbon Research Inc.*, эксплуатировавшихся в 1950-х гг. Для получения тяжелых парафинов реактор Фишера — Тропша со стационарным, нерегенерируемым псевдооживленным слоем катализатора не подходит.

Целью синтеза тяжелых парафинов является получение длинных, тяжелых углеводородных цепей при высоких селективности и глубине превращения. С точки зрения термодинамики этому способствуют низкая рабочая температура и высокое давление. Поэтому применение технологии реакторов псевдооживленного слоя, работающих в газовой и твердой фазах, для синтеза средних дистиллятов не рассматривается.

### Технология суспензионных реакторов

В суспензионных реакторах мелкие частицы катализатора находятся во взвешенном состоянии в жидких углеводородах. Через суспензию барботируется синтез-газ. Частицы катализатора достаточно малы, чтобы находиться во взвешенном состоянии в жидкой фракции.

При малых размерах частиц (от 10 до 200 мкм) ограничения массопереноса в них не действуют. Длинноцепные тяжелые углеводороды остаются в жидкой фазе, а легкие продукты покидают реактор вместе с паровой фазой. В отличие от технологии реакторов с неподвижным слоем, процессу благоприятствуют ограничение температуры и отвод тепла, который удобнее всего осуществлять погруженными в реактор охлаждающими трубами с кипящей водой. Побочные потери давления малы. Может быть реализована высокая производительность. Синтез Фишера — Тропша в суспензионных реакторах при производстве ЖСТ осуществляют несколько компаний.

Синтез Фишера — Тропша в суспензионной фазе влечет за собой несколько выраженных технических проблем. В суспензионных реакторах реализуется гидродинамика трехфазной среды в крупных масштабах. Слишком высокое содержание катализатора в жидкой фазе, в особенности при очень малых размерах частиц, повышает структурную вязкость суспензии. Это влияет на смешиваемость трехфазной среды, отвод тепла, диспергирование газа и массоперенос. Для отделения жидкого продукта после охлаждения и конденсации от смеси катализатора и твердого парафина и от отбираемых сверху реактора паров и отходящего газа необходимы специальные фильтрующие системы. Катализатор для суспензионного реактора должен иметь достаточную механическую прочность, исключаящую истирание и образование мелочи, чреватые потерями катализатора и загрязнением продукта.

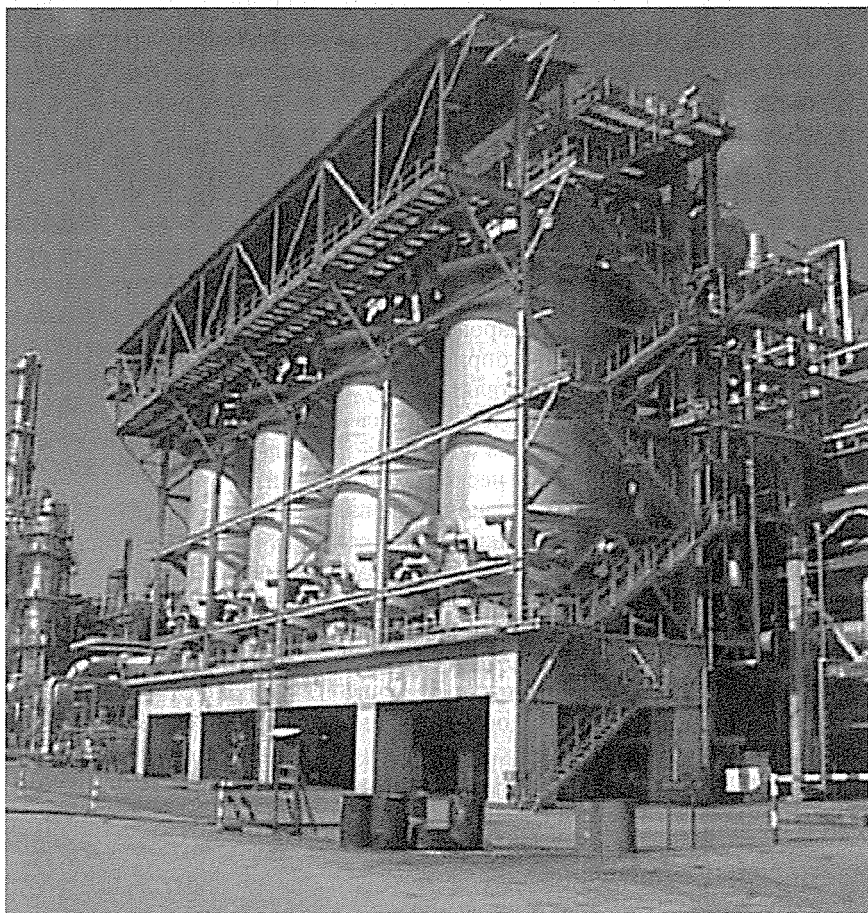
### Реакторы неподвижного слоя

Процесс *SMDS* синтезирует тяжелые парафины в реакторах неподвижного слоя (рис. 15.3.7). Синтез-газ проходит через пучок труб, содержащих катализатор Фишера — Тропша. Теплота реакции отводится кипящей водой, циркулирующей в оболочке реак-

тора, и используется для генерации пара промежуточного давления. Этот пар является основным энергоносителем, применяемым для выработки электроэнергии и привода компрессоров.

Технология трубчатых (кожухотрубных) реакторов достигла высокой степени совершенства с потенциалом производительности от 10 000 до 15 000 барр./сут на реактор. Современные патентованные катализаторы *Shell* для реакторов Фишера — Тропша с неподвижным слоем обладают высокой активностью, селективностью и стабильностью в интервале значений производительности от 7000 до 10 000 барр./сут. Глубина превращения синтез-газа может достигать 96% при селективности по жидкому продукту ( $C_{5+}$ ), превышающей 90% (см. рис. 15.3.5).

Катализатор загружается в большое количество труб. Удельная площадь теплопереноса велика. Реакторы Фишера — Тропша с неподвижным слоем массивнее, чем реакторы псевдоожиженного слоя и суспензионные реакторы той же производительности. Техно-



**Рис. 15.3.7.** Трубчатые (кожухотрубные) реакторы Фишера — Тропша с неподвижным слоем установки *SMDS* в Бинтулу, Малайзия

логия многотрубных реакторов имеет ряд привлекательных особенностей по сравнению с двух- или трехфазными реакторами псевдооживленного слоя:

- Расчет промышленного трубчатого реактора несложен. Его производительность кратна производительности отдельной реакторной трубы, которую можно точно оценить на опытной установке.
- Неподвижный слой катализатора обеспечивает естественное и полное разделение продуктов безо всякого их загрязнения катализатором. Это обстоятельство имеет важное значение для производства некоторых видов продуктов или их производных по аprobациям Федерального управления США по надзору за качеством пищевой продукции и лекарственных средств (*FDA*).
- Неотъемлемым свойством конструкции трубчатого реактора является однородность осевого распределения катализатора независимо от рабочих условий.
- Регенерация катализатора, осуществляемая на месте один раз в год, удобна и эффективна. Условия регенерации не зависят от рабочих условий и полностью контролируются.
- Трубчатый реактор доставляется на строительную площадку в виде полностью собранной единицы, готовой для монтажа и обвязки, что является преимуществом для удаленных регионов. Вспомогательное оборудование включает в себя термосифонную систему охлаждения и общий газовый контур для регенерации катализатора.

Потери давления в реакторе неподвижного слоя, работающем при высоком уровне производительности, выше, чем в двух- или трехфазных реакторах псевдооживленного слоя. Так как синтез Фишера — Тропша дает достаточно пара для выработки мощности на валу компрессора, это обстоятельство мало влияет на капитальные и эксплуатационные затраты.

Выбор размеров и формы частиц катализатора для реактора неподвижного слоя представляет собой задачу поиска компромисса. Отвод тепла и ограничение температурных градиентов в неподвижном слое опираются на эффективную теплопередачу частицами катализатора, которой способствуют высокие скорости движения газа и больший размер частиц. Большой размер частиц также снижает потери давления. В неподвижном слое высокопроизводительного катализатора Фишера — Тропша с размерами частиц порядка нескольких миллиметров преобладают ограничения внутричастичной диффузии. Верхний предел на размер частиц налагает требование полноты использования катализатора. Поэтому размер и форму частиц катализатора, а также диаметр труб реактора тщательно оптимизируют с учетом кинетики реакций, теплопереноса, потерь давления и затрат на катализатор и оборудование.

Опыт эксплуатации установки *SMDS* в Бинтулу подтвердил удобство трубчатых реакторов неподвижного слоя, в том числе при пуске, остановке и в других переходных режимах. Повторный ввод в эксплуатацию реакторов в Бинтулу после длительного простоя также был несложен и заключался в плавлении застывшего парафина и пуске согласно установленной методике. Необходимости в обследовании или реактивации в этом случае нет.

Загрузка катализатора в каждый трубчатый реактор обычно предусматривается один раз в 5 лет. Автоматизация загрузки, в том числе процедур подготовки и проверки, превращает ее в рутинную операцию.

С дальнейшим развитием технологии *SMDS* и появлением высокопроизводительных катализаторов Фишера — Тропша было установлено, что для установок СЖТ в удаленных регионах технология неподвижного слоя остается более привлекательной по сравне-

нию с альтернативными реакторными технологиями. Растущий потенциал технологии трубчатых реакторов будет еще полнее использоваться с появлением новых поколений катализаторов.

### Крекинг тяжелых парафинов

Синтез Фишера — Тропша сам по себе не способен давать высокий выход парафинов с заданным углеродным числом и нужными низкотемпературными свойствами. Синтез средних дистиллятов состоит из отдельных этапов — селективного синтеза тяжелых парафинов и их последующего селективного крекинга с изомеризацией до целевых средних дистиллятов.

Третий этап процесса *SMDS* заключается в гидрокрекинге синтезированных сырых углеводородов, состоящих главным образом из высокомолекулярных парафинов. Для этого разработан специальный процесс гидрокрекинга, использующий патентованный катализатор, работающий в сравнительно мягких условиях, — как правило, при абсолютном давлении от 30 до 50 бар и температурах от 300 до 350 °С.

Компоновка секции крекинга весьма схожа с компоновкой традиционных установок гидроочистки газойлей. Продукция секции крекинга затем фракционируется.

Крекинг удаляет насыщенные кислородом компоненты; длинные парафиновые цепи разрываются и изомеризуются с образованием средних дистиллятов.

Секция крекинга выполняет следующие задачи:

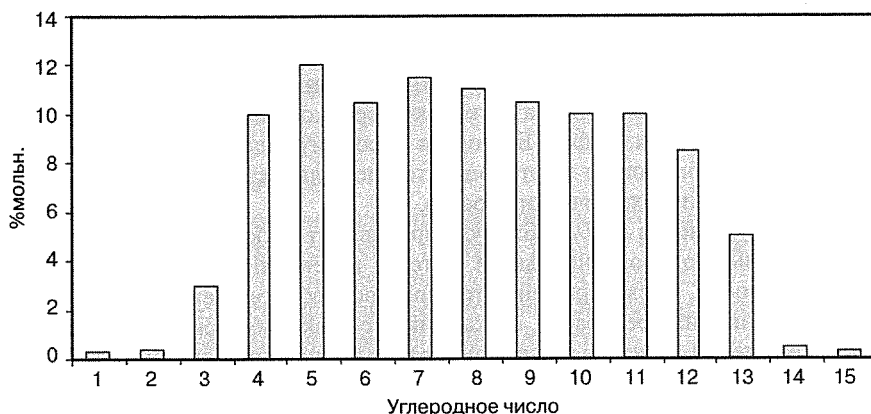
- селективного гидрокрекинга тяжелых парафинов во фрагменты с заданными длиной и интервалом кипения;
- гидроизомеризации крекированных компонентов для получения требуемых низкотемпературных свойств;
- гидрирования олефинов в продукт *HPS*;
- удаления небольших количеств оксигенатов, главным образом первичных спиртов.

Пример на рис. 15.3.8 показывает, что образуется ничтожно мало метана и этана; доля пропана также незначительна. Небольшое количество легких углеводородов отбирается как сырьё и топливо для установки получения водорода. Выход средних дистиллятов превышает 85%.

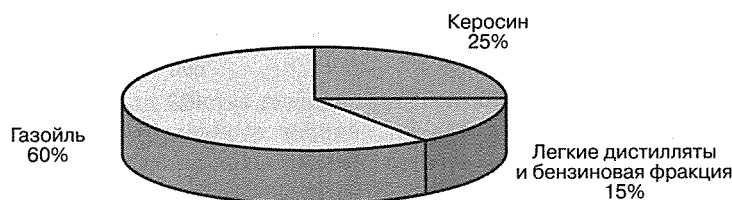
В значительных количествах образуются продукты с промежуточными углеродными числами; распределение имеет заметно резкие границы. Распределение на рис. 15.3.8 характерно для первичного пиролиза; разрыву внутренних углерод-углеродных связей благоприятствует нахождение в конечной ( $\alpha$ -) или близких к конечной ( $\beta$ -,  $\gamma$ -) позициях. Еще один фактор, способствующий избирательному крекингу тяжелых парафиновых цепей, — испарение легких углеводородов, уменьшающее время выдержки в реакторе и снижающее вероятность дальнейшего крекинга.

Регулирование жесткости условий крекинга обеспечивает гибкость номенклатуры продукции и дает распределения газойля, керосина и бензиновой фракции, показанные на рис. 15.3.9 и 15.3.10; может быть достигнут выход газойля от 60 до 75%.

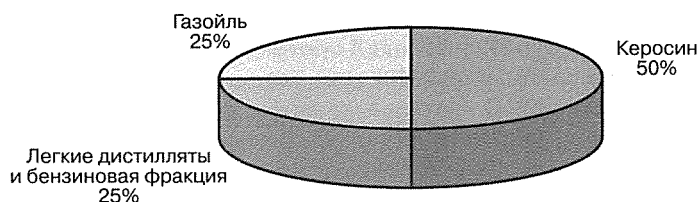
Селективности в целевой номенклатуре продуктов можно добиться изменением жесткости условий крекинга. Продукт крекинга разделяется путем обычной дистилляции. В режиме производства керосина его выход составляет 50% от суммарного жидкого продукта. Выход газойля в режиме производства газойля равен 60%. Теоретический максимальный коэффициент использования теплотворной способности базовой схемы *SMDS* ( $\text{CH}_4 + 0,5\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{CO} \rightarrow -(\text{CH}_2)- + \text{H}_2\text{O}$ ) равен 78% для низшей теплотворной



**Рис. 15.3.8.** Селективность крекинга тяжелых парафинов. Молярное распределение продуктов гидрокрекинга фракции Фишера — Тропша (88%  $n$ -C<sub>16</sub>, 12%  $n$ -C<sub>17</sub>) на бифункциональном кислотно-металлическом катализаторе



**Рис. 15.3.9.** Распределение продуктов в режиме производства газойлей



**Рис. 15.3.10.** Распределение продуктов в режиме производства керосина

способности. Коэффициент использования теплотворной способности *SMDS*, который может быть достигнут на практике, обычно равен 63%, то есть 80% от термодинамического максимума. Коэффициент использования углерода составляет от 78 до 82%. С учетом числа технологических ступеней и сопряжений, это замечательное достижение. Необходимо осознавать, что на эффективность использования теплотворной способности влияют качество сырьевого газа, условия среды, а также фактор оптимизации капиталовложений.

Коэффициент использования теплотворной способности еще более повысится с появлением новых поколений катализаторов синтеза и крекинга тяжелых парафинов, обладающих большей активностью и селективностью синтеза в более благоприятных условиях.

## КАЧЕСТВО ПРОДУКТОВ

Продукты, синтезированные из окиси углерода, по своей природе являются исключительно чистыми. Они не содержат серу, азот и ароматические углеводороды. Содержание примесей в продуктах *SMDS* на несколько порядков ниже, чем в хорошо очищенных продуктах, полученных из нефти. Благодаря высокому содержанию парафинов продукты *SMDS* стоят особняком от нефтепродуктов по таким свойствам, как плотность, характеристики горения и химический состав.

Хотя первая установка *SMDS* в Бинтулу производит несколько видов углеводородных продуктов, вызывающую наибольший интерес категорию представляют одобренные *FDA* пищевые воски. Воски применяются при производстве жевательной резинки, косметики, медицинских препаратов, стаканчиков с восковым покрытием и массы других продуктов и изделий. Цены на них высоки, а полученная прибыль вносит существенный вклад в экономические показатели завода.

Категории качества среднестиллятных топливных продуктов представлены в табл. 15.3.1.

**Таблица 15.3.1.** Типичные свойства средних дистиллятов

Свойство	Единица измерения	Бензиновая фракция	Керосин	Метод измерения
Плотность при 15 °C	кг/м <sup>3</sup>	690	738	<i>ASTM D-1298</i>
Цветовой показатель по Сейболту		+29	+30	<i>ASTM D-156</i>
Интервал дистилляции				<i>ASTM D-86</i>
НК	°C	43	155	
КК	°C	166	191	
Содержание серы	г/т	< 3	< 10	<i>ASTM D-1266</i>
Цетановый индекс		—	58	<i>ASTM D-976</i>
Высота некоптящего пламени	мм	—	> 50	<i>ASTM D-1322</i>
Температура вспышки	°C	—	42	<i>ASTM D-93</i>
Содержание ароматических углеводородов	%об.	0	< 0,1	<i>ASTM D-5186</i>

### Бензиновая фракция

Бензиновая фракция полностью состоит из парафинов и ввиду этого является отличным сырьем для установок пиролиза, дающим большой выход этилена и пропилена по сравнению с нефтяными бензиновыми фракциями.

### Керосин

Керосин, производимый процессом *SMDS*, представляет собой полностью сгорающее топливо, применяемое для отопления жилых помещений. Его можно использовать для облагораживания керосиновых фракций с малой высотой некоптящего пламени и высоким содержанием ароматических углеводородов. Очередным его возможным употреблением может стать использование в качестве компонента реактивного топлива, но это еще не получило практического подтверждения.

Кроме того, керосин *SMDS* отлично подходит для изготовления растворителей. Из него можно получать растворитель высокой чистоты, что, наряду со слабовыраженным запа-



хом и прозрачностью, делает его применение особенно привлекательным для химической чистки и в других специальных целях.

Керосин *SMDS* пригоден также для добавки в ТГ, требующие облагораживания до специальных дизельных топлив, например зимних дизельных топлив для холодных климатических условий.

### Дизельное топливо и газойли

Синтетический продукт с наиболее благоприятными перспективами — дизельная фракция, применяемая как автотранспортное топливо. Процесс *SMDS* дает синтетический продукт исключительного качества, который можно непосредственно использовать как дизельное топливо (после добавления противоизносных присадок) или подмешивать в нефтяное дизельное топливо для улучшения его качества.

Независимые исследования газойля *SMDS* показали значительное снижение уровня выбросов ( $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$ ,  $\text{HC}$ ,  $\text{CO}$  и твердых частиц). Дизельная фракция *SMDS* имеет цетановый индекс 76 и не содержит серу даже в микроскопических количествах. Она практически полностью состоит из парафинов (с высокой долей прямоцепных компонентов) и почти не содержит ароматические, циклопарафиновые или полярные соединения. Дизельная фракция *SMDS* хорошо реагирует на промышленные противоизносные добавки, что позволяет довести ее смазывающую способность до уровня технических требований. Совместимость с эластомерными уплотнениями системы впрыска топлива требует некоторого изучения.

В табл. 15.3.2 приведены свойства газойля *SMDS* и сравнимых с ним автомобильных газойлей, а именно дизельного топлива по классификации *CEN* Евросоюза (Comité Européen de Normalisation), отвечающего требованиям к качеству по состоянию на 1998 г., и шведского дизельного топлива 1-го класса (с очень низким содержанием серы). Газойль *SMDS* идеально подходит в качестве компонента смешения дизельных топлив, отвечающих предстоящим требованиям ЕС, которые ограничивают максимальное содержание серы величиной 50 г/т. Как альтернатива, продукты могли бы найти спрос на рынках, где местные законы предъявляют высокие требования к качеству топлива. Например, нормативы Комитета Калифорнии по воздушным ресурсам (*CARB*) допускают максимальное содержание серы 500 г/т, а ароматических соединений — 10 %об. В смесях, отвечающих этим жестким требованиям *CARB*, может использоваться газойль *SMDS*, не содержащий ароматические соединения и серу и имеющий цетановый индекс 76. С 1995 г. дизельная фракция *SMDS* поставляется тем НПЗ и производителям топливных смесей, которые применяют ее для облагораживания до требований *CARB* к минеральным дизтопливам, поступающим на калифорнийский рынок.

Еще одно привлекательное свойство газойля *SMDS* — это то, что он поддается полному биологическому разложению. Для некоторых приложений это обстоятельство имеет первостепенную важность (например, в случаях возможности выбросов в окружающую среду); его значение в ближайшем будущем будет только расти.

## КОМПЛЕКСНАЯ ИНТЕГРАЦИЯ

Синтез жидких углеводородов сопровождается большими потоками энергии. Частичное окисление природного газа и синтез Фишера — Тропша представляют собой крайне экзотермичные процессы. Системы энергоресурсов интегрируются в заводское хозяйство таким образом, что все потребности, в том числе и установок разделения воздуха, удовлетворяются за счет комплексных энергетических потоков.

Таблица 15.3.2. Типичные свойства газойля *SMDS* и автомобильных газойлей

Свойство	<i>CEN</i> (качество 1998 г.)	Шведское дизтопливо 1-го класса	Газойль <i>SMDS</i>
Плотность* при 15 °С, кг/м <sup>3</sup>	837	814	776
Интервал дистилляции, °С**:			
НК	201	197	184
10%	219	213	—
50%	269	231	275
90%	326	269	340
КК	368	293	357
Цетановое число	50	58	81
Цетановый индекс***	52,2	50,4	76
Вязкость при 40 °С, сСт†	2,823	1,903	2,702
Сера, %масс.	0,05	0,001	< 0,0002
Ароматические соединения, %масс.‡:			
моноциклические	25	9,7	< 0,05
бициклические	2,1	0,1	< 0,05
трициклические	1,2	< 0,05	< 0,05
всего	28	10	< 0,05

\* *IP*160/*ASTM D*-1298.\*\* *IP*123/*ASTM D*-86.\*\*\* *IP*380/94.† *IP*71/*ASTM D*-445.‡ *HPLC*, *IP*391.

Производимый пар используется для прямого или косвенного (через выработку электроэнергии) привода компрессоров, в том числе необходимых для разделения воздуха. Легкие углеводороды используются для выработки энергоносителей или применяются как топливо при производстве водорода.

При наличии выгодных рынков, путем смещения внутреннего баланса комплекса *SMDS*, как вариант можно производить азот, пар и/или электроэнергию с целью сбыта.

## ОТХОДЫ И ВЫБРОСЫ

Благодаря меньшему уровню выбросов углеводородов, окислов азота и серы, а также меньшему объему отходов, завод по производству средних дистиллятов *SMDS* меньше загрязняет окружающий воздух, чем НПЗ. Выбросы не приводят к штрафам за вклад в парниковый эффект, так как содержат те же углеводороды, что и выбросы традиционных нефтеперерабатывающих предприятий.

Технологическую воду и конденсат можно повторно использовать на установке. Большая часть сырьевого кислорода переходит в конечном счете в воду. Заметим, что один только синтез Фишера — Тропша дает 1,3 т воды на 1 т углеводородов. Сточные воды подвергаются биологической переработке до уровня, позволяющего сбрасывать их в открытые водоемы. В регионах с нехваткой воды потенциально выгодным вариантом является производство чистой воды.

Газообразные легкие углеводороды, побочно производимые в небольших количествах различными технологическими установками, возвращаются в процесс или используют-

ся для выработки энергоносителей. Дымовые газы, выбрасываемые в атмосферу, почти не содержат серу и отвечают самым жестким в мире требованиям.

Катализаторы, применяемые в некоторых технологических установках (синтез, крекинг, производство водорода), имеют срок службы порядка нескольких лет. Отработанный катализатор — единственный твердый отход процесса — возвращается производителю для последующего извлечения металлов.

## ПЕРСПЕКТИВЫ

Экономическая жизнеспособность проектов производства ЖСТ сегодня и в ближайшем будущем зависит от нескольких ключевых экономических факторов: доступности дешевого газа, цен на сырую нефть, капитальных и эксплуатационных затрат, факторов местных условий и фискальной системы страны, где осуществляется проект. Наибольшее значение для жизнеспособности проекта имеют дешевый газ и благоприятный фискальный режим.

Если природный газ поставляется по цене 0,50 долл. за 1 млн БТЕ, то составляющая стоимости сырья в цене продукта равна примерно 5 долл./барр. Помимо этого, общая продажная цена продукта включает в себя амортизационную составляющую, зависящую от множества факторов, в том числе от фискального режима, местных льгот, соотношения между собственным и заемным капиталом, типа займов и внутреннего уровня рентабельности.

Другой важный фактор определяется тем, с какой целью производятся продукты — для внутреннего потребления или на экспорт. Продукты *SMDS*, произведенные в странах, которые располагают достаточными запасами газа, но для покрытия спроса на нефтепродукты вынуждены ввозить нефть или нефтепродукты, должны реализовываться по наименьшей паритетной цене импортируемых продуктов. Таким образом, для таких стран выгоды от процесса *SMDS* могут быть весьма существенными. Кроме этих факторов, большое значение имеет производительность завода. Крупные заводы с производительностью порядка 75 000 барр./сут выигрывают за счет масштабов производства, особенно в удаленных регионах, где крайне важна самодостаточность завода.

*SMDS Sdn Bhd* (малайский аналог закрытого акционерного общества) продемонстрировала рентабельность процесса *SMDS*. Улучшениями, обещающими дальнейшее снижение удельных капиталовложений, стали:

- масштабирование оборудования, в частности установки производства синтез-газа, на которую приходится более 50% суммарных капиталовложений;
- совершенствование катализатора (так, разработан и готов для применения в следующем проекте катализатор второго поколения, дающий значительно больше жидких продуктов, чем тот, что изначально применялся на заводе в Бинтулу);
- общая интеграция процесса в рамках проекта.

Опыт эксплуатации, наряду с технологическими усовершенствованиями, снизил удельные капиталовложения до величины около 20 000 долл. на баррель производительности в сутки, что показано на рис. 15.3.11.

Успешное применение технологии СЖТ на заводе синтетических средних дистиллятов в Бинтулу представляет собой важный шаг на пути к промышленному распространению этой технологии и является ценным активом в портфеле технологий *Shell*, направленных на превращение природного газа в транспортабельные продукты. Это открывает захватывающие возможности сбыта углеводородных продуктов, которые идеально приспособлены к экономической конъюнктуре, ориентирующейся на всё более высокие стандарты.

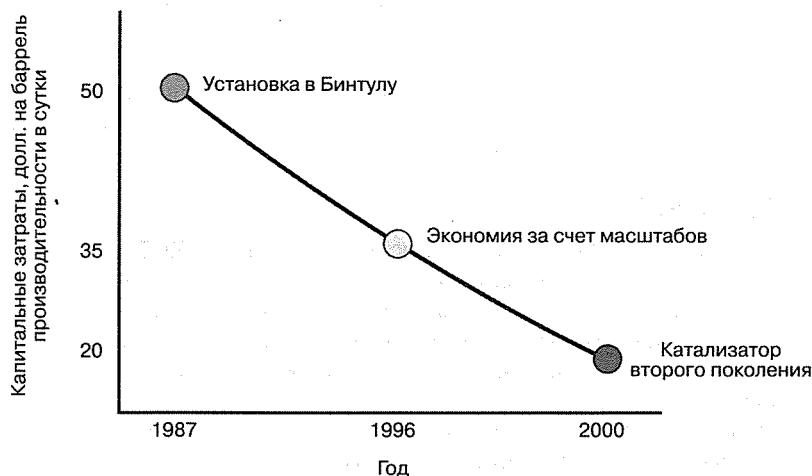


Рис. 15.3.11. Снижение удельных капитальных затрат на процесс SMDS

## ЛИТЕРАТУРА

1. S. T. Sie, M. M. G. Senden, and H. M. W. van Wechem, "Conversion of Natural Gas to Transportation Fuels via the Shell Middle Distillate Process (SMDS)," *Catalysis Today*, 8:371–394, 1991.
2. M. M. G. Senden, S. T. Sie, M. F. M. Post, and J. Ansorge, "Engineering Aspects of the Conversion of Natural Gas into Middle Distillates," Paper presented at NATO Advanced Study Institute Conference at University of West Ontario, Canada, Aug. 25–Sept. 4, 1991.
3. R. H. Clark and J. F. Unsworth, "The Performance of Diesel Fuel Manufactured by the Shell Middle Distillate Synthesis Process," *Proceedings of Second Int. Colloquium "Fuels,"* Tech. Akad. Esslingen, Ostfildern, Germany, Jan. 20–21, 1999.

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

*ARS* — технология *Advanced Recovery System*  
*BMCi* — индекс корреляции Горного бюро  
*BP* — *British Petroleum*  
*CCR* — углеродный остаток (коксуемость) Конрадсона  
*CLG* — *Chevron Lummus Global*  
*EPA* — Федеральное агентство США по охране окружающей среды  
(англ. *Environmental Protection Agency*)  
*FCC* — каталитический крекинг в псевдоожигенном слое катализатора  
(англ. *Fluid catalytic cracker*)  
*IFP* — Французский институт нефти  
*KBR* — *Kellogg Brown & Root, Inc.*  
*PSA* — короткоцикловая адсорбция при переменном давлении  
*R2R* — процесс каталитического крекинга остатков в псевдоожигенном слое  
*RCR* — углеродный остаток Рэмсботтома  
*RFCC* — каталитический крекинг остатков  
*ROSE* — процесс сверхкритической экстракции нефтяных остатков  
(англ. *Residuum Oil Supercritical Extraction*)  
*S&W* — *Stone & Webster*  
АСУП — автоматизированные системы управления процессом  
БТК — бензол, толуол и ксилол  
ГБФ — гидроочистка бензиновых фракций  
ГОО — гидроочистка остатков  
ДИПБ — диизопропилбензол  
ДИПЭ — диизопропиловый эфир  
ДМГ — диметилгексаны  
ЖСТ — жидкие синтетические топлива  
ИВ — индекс вязкости  
КК — температура конца кипения  
КРМ — кислоторастворимое масло  
КТР — коэффициент теплового расширения  
ЛАБ — линейные алкилбензолы  
ЛАБС — линейные алкилбензолсульфонаты  
ЛАО — линейные альфа-олефины  
ЛВО — линейные внутренние олефины  
ЛГ — легкий газойль  
МАТ — микроактивность  
МТАЭ — метил-*трет*-амиловый эфир  
МТБЭ — метил-*трет*-бутиловый эфир

НВНИ — нормативы выбросов для новых источников  
НК — температура начала кипения  
НПЗ — нефтеперерабатывающий завод  
ОЗК — оперативная замена катализатора  
ОЧи — исследовательское октановое число (англ. *RON*)  
ОЧм — моторное октановое число (англ. *MON*)  
ОЭСР — Организация экономического сотрудничества и развития  
ПАВ — поверхностно-активное вещество  
ПАУ — полициклические ароматические углеводороды  
ПК — паровой крекинг  
РВП — реактор восходящего потока  
РДК — реакционно-дистилляционная колонна  
СЖТ — технология синтеза жидких топлив  
СНГ — сжиженный нефтяной газ  
СПГ — сжиженный природный газ  
ТАМЭ — третамилметиловый эфир  
ТАС — третиловый спирт  
ТАЭЭ — третилаэтиловый эфир  
ТБС — третбутиловый спирт  
ТГ — тяжелый газойль  
ТГДА — термическое гидродеалкилирование  
ТКК — термодистилляционный крекинг  
ТМП — триметилпентен  
ТФК — фосфорная кислота в твердой фазе  
ТЭС — тетраэтилсвинец  
УАО — установка аминовой очистки  
УЗК — установка замедленного коксования  
УИС — установка Клауса для извлечения серы  
УОКВ — установка отпарки кислых вод  
УОХГ — установка очистки хвостовых газов  
УРА — установка регенерации амина  
УУП — установка улавливания паров  
ЭТБЭ — этил-трет-бутиловый эфир

# ПЕРЕЧЕНЬ ТОРГОВЫХ И/ИЛИ СЕРВИСНЫХ ЗНАКОВ ПРОЦЕССОВ

*Chevron Lummus Global*

*Isodewaxing*

*Foster Wheeler*

*Terrace Wall*

*Elf Aquitaine*

*Sulfreen*

*Exxon*

*Ensorb*

*Koch-Glitsch, Inc.*

*RWD, KataMax*

*Shell Oil*

*Hysomer*

*Stork Comprimo*

*Superclaus*

**UOP LLC**

*BenSat, Butamer, Carom, CCR Platforming, CCR, Cresex, Cyclar, CycleMax, Cymex, DeFine, Demex, Detal, Detergent Alkylate, Ethermax, Gasoline Molex, HF Detergent Alkylate, High Flux, Hysorb, Isomar, IsoSiv, Merox, Minalk, Molex, MX Sorbex, Oleflex, Olex, Optimix, Pacol, Parex, Penex, Penex-Plus, PEP, PetroFCC, PX-Plus, RECOVERY PLUS, RxCat, Sarex, Sorbex, Sulfolane, Tatoray, Tetra, TIP, TIP-Plus, Udex, Unicracking, Unicracking/DW, Unionfining, Unisar, UOP Platforming, VSS, BenSat*

## ЛИЦЕНЗИОННЫЕ КОНТАКТЫ

### **Belco Technologies Corporation**

Nicholas Confuorto  
Vice President, Sales & Marketing  
Belco Technologies Corporation  
7 Entin Road  
Parsippany, NJ 07054  
Telephone: (973) 515-8903  
Fax: (973) 884-4775  
Email: [confuorto@belcotech.com](mailto:confuorto@belcotech.com)  
Website: <http://www.belcotech.com>

### **Chevron Lummus Global LLC**

Jay Rogers  
Area Manager  
Chevron Lummus Global LLC  
100 Chevron Way  
Richmond, CA 94802  
Telephone: (510) 242-5935  
Fax: (925) 842-1412  
Email: [Jay.Rogers@ChevronTexaco.com](mailto:Jay.Rogers@ChevronTexaco.com)

Ujjal Mukherjee  
Director of Technology  
Chevron Lummus Global LLC  
1515 Broad Street  
Bloomfield, NJ 07003  
Telephone: (973) 893-6017  
Fax: (973) 893-2001

### **ConocoPhillips Fuels Technology**

ConocoPhillips Fuels Technology  
Telephone: (800) 766-7494  
(918) 661-1949  
Email: [GoFuels@ConocoPhillips.com](mailto:GoFuels@ConocoPhillips.com)  
Website: [www.FuelsTechnology.com](http://www.FuelsTechnology.com)

### **Foster Wheeler USA Corporation**

Howard M. Feintuch  
Manager of Technology Licensing  
Foster Wheeler USA Corporation  
2020 Dairy Ashford  
Houston, TX 77077  
Telephone: (281) 597-3031  
Fax: (281) 597-3230  
Email: [howard\\_feintuch@fwhou.fwc.com](mailto:howard_feintuch@fwhou.fwc.com)



**Halliburton KBR**

Tim Wasp

Halliburton KBR

Telephone: (713) 753-2138

Fax: (713) 753-2541

Email: tim.wasp@halliburton.com

**Kellogg Brown & Root, Inc.**

Tayseer Abdel-Halim

Director, Resid Upgrading Technology

Kellogg Brown &amp; Root, Inc.

601 Jefferson Avenue

Houston, TX 77002

Telephone: (713) 753-7643

Fax: (713) 753-7354

Email: tayseer.abdelhalim@halliburton.com

**Shell Global Solutions International B.V.**

Matthijs Senden

Business Group Manager, Gas-to-Liquids

Shell Global Solutions International B.V.

P.O. Box 38000

1030 BN Amsterdam

The Netherlands

Telephone: +31-20-630-2177

Fax: + 31-20-630-3964

Email: Matthijs.M.G.Senden@shell.com

Website: www.shellglobalsolutions.com

**Stone & Webster, Inc.**

Warren S. Letzsch

DCC Program Manager

Stone &amp; Webster, Inc.

1430 Enclave Parkway

Houston, TX 77077

Telephone: (281) 368-4000

Fax: (281) 368-4548

**STRATCO**

Pam Pryor

STRATCO, Inc.

11350 Tomahawk Creek Parkway, Suite 200

Leawood, KS 66211

Telephone: (913) 338-2559

Fax: (913) 338-0003

Email: ppryor@stratco.com

Website: www.stratco.com

**Syntroleum Corporation**

Larry Wieck  
Vice President, Licensing & Business Development  
Syntroleum Corporation  
1350 South Boulder, Suite 1100  
Tulsa, OK 74119  
Telephone: (918) 592-7900  
Fax: (918) 592-7979  
Email: lwieck@syntroleum.com  
Website: www.syntroleum.com

**UOP LLC**

Robert F. Denny  
Marketing Director, Refining  
UOP LLC  
25 East Algonquin Road  
Des Plaines, IL 60017-5017  
Telephone: (847) 391-3522  
Fax: (847) 391-2253  
Email: Robert.Denny@UOP.com

## ГЛОССАРИЙ

*Алифатический* — термин, применяемый в отношении углеводородов с неразветвленной цепью.

*Алициклические углеводороды* — см. *нафтенy*.

*Алканы* — см. *парафины*.

*Алкены* — см. *олефины*.

*Баррель* — мера объема сырья и продуктов нефтепереработки, равная 42 галлонам США.

*Бензиновая фракция* — дистиллят нефти с интервалом кипения примерно от 20 до 200 °С; *нафта* — ароматический растворитель, получаемый из каменноугольной смолы.

*Кубовый остаток* (или просто *остаток*) — недистиллируемая часть нефти. Обычно представляет собой нижний продукт колонны атмосферной или вакуумной перегонки.

*Моторное октановое число* — мера однородности горения (способности противостоять детонации) бензина в лабораторных условиях, моделирующих движение по автомагистрали.

*Насыщенные углеводороды* — см. *парафины*.

*Нафтенy* (алициклические углеводороды, или *циклоалканы*) — алкилциклогексаны и алкилциклопентаны, содержащиеся в сырой нефти.

*Оксигенаты* — вещества, которые при добавлении в бензин увеличивают содержание в нем кислорода. К распространенным оксигенатам относятся этанол, метил-*трет*-бутилэфир (МТБЭ), этил-*трет*-бутилэфир (ЭТБЭ) и метанол.

*Октановое число по исследовательскому методу* — мера однородности горения (способности противостоять детонации) бензина в лабораторных условиях, моделирующих движение в городских условиях.

*Олефины* (алкены) — ненасыщенные углеводороды с одной двойной связью, имеющие молекулярную формулу  $C_nH_{2n}$ . Их можно рассматривать как производные этилена.

*Олигомер* — низкомолекулярный полимер, состоящий из мономерных звеньев общим числом от двух до четырех.

*Парафины* (алканы) — насыщенные алифатические углеводороды с молекулярной формулой  $C_nH_{2n+2}$ .

*Рафинат* — остаток исходной смеси после переработки избирательным растворением.

*Реформулированный бензин*. Закон о контроле над загрязнением воздуха требует «реформулирования» бензина для более полного его сгорания (то есть для снижения выбросов озonoобразующих (смог) и токсичных загрязнителей воздуха). Бензин состоит из различных углеводородных соединений, в число которых входят ароматические углеводороды, олефины и бензол, каждое из которых вносит свой вклад в повышение уровня озона и загрязнение воздуха токсичными веществами. Уровень содержания этих компонентов в реформулированном бензине ниже, что дает менее вредные выбросы. Реформулированный бензин содержит «химический» кислород (оксигенаты).

*Риформинг* — превращение бензиновой фракции в более летучие продукты с более высоким октановым числом в ходе совместных процессов полимеризации, крекинга, дегидрирования и изомеризации.

*Циклоалканы* — см. *нафтенy*.

# ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

1,1-диоксид тетрагидротиофена  
(см. Процесс *Sulfolane*)

*Catalyst & Chemicals Ind. Co. Ltd.*,  
катализатор гидропереработки  
нефтяных остатков 442

*Chevron Lummus Global*:

изокрекинг — процесс гидрокрекинга  
371—389

процесс *Isotreating* 372

процесс *LC Fining*, технологическая  
схема 846

процесс гидропревращения остатков  
в кипящем слое 465—482

процесс изодепарафинизации  
*Isodewaxing* 371—372

процессы гидропереработки  
(см. Процессы гидропереработки)

процессы обессеривания остатков  
для получения моторных топлив  
405—426

технология оперативной замены  
катализатора (ОЗК) для  
переработки сырья с высоким  
содержанием металлов 527—537

*Cosmo Research Institute* 520

*DCC* (см. Процесс глубокого  
каталитического крекинга для  
производства легких олефинов)

*M. W. Kellogg Company* (см. *KBR*)

*PEP* (см. Улучшенный процесс *Pacol*  
компании *UOP (PEP)*)

*Raffineria di Milazzo (RAM)* 467, 478

*Sinopec International*, технология  
глубокого каталитического крекинга  
(*DCC*) 216—217, 222

*Unicracking* — процесс гидрокрекинга  
(см. Процесс *Unicracking* компании  
*UOP*)

## А

Автотермический риформинг 344

Адипиновая кислота как производное  
бензола 119

Азот:

распределение в сырой нефти 446

структура молекул в нефти 411—412

Алкидные смолы как производные  
суммарных ксилолов 120

Алкилбензол как производное бензола  
119

Алкилбензолы, спрос и их производство  
83—85

Алкилирование посредством процесса  
*STRATCO* 38—51

Алкилтиофены, снижение содержания  
серы катализаторными добавками  
658—659

Альфа-метилстирол 95

Аминовая обработка 602—605

Аминовая обработка  
на нефтеперерабатывающих  
предприятиях 602—605

Аминовые абсорберы 602—605

Ароматические соединения серы,  
скорости обессеривания 439

Ароматические соединения, процесс  
гидрирования 457—464

Асфальт как сырьё для процесса  
частичного окисления 343, 344

Асфальтены:

состав 410

структура молекулы в нефти 447

Ацетон как производное бензола 119

## Б

Бензин, обессеривание посредством  
процесса *S Zorb* 638—646

Бензиновая фракция каталитического крекинга:

заключительная обработка для снижения содержания серы 660–663

как основной источник серы в бензине 655

предварительная обработка для снижения содержания серы 660

распределение октанового числа 658

свойства промышленно производимых фракций 657

Бензол:

мировое потребление 119

производные 141

снижение содержания в бензине 485–488

установка ТГДА 142

Бензотиофены в дизельных топливах 647

Бисфенол *A* как производное бензола 119

Битумы Атабаски, переработка в процессе *LC-Fining* 467

## В

Вакуумные остатки, содержание компонентов, нерастворимых в *n*-пентане 771

Вариант *Minalk* процесса *Merox* компании *UOP* 630

Висбрекинг (см. Процесс легкого крекинга компаний *FW* и *UOP*)

Водород:

получение частичным окислением углеводородов 337

потребление 333, 334

спрос 333, 334

Высокооктановый бензин, получение в процессе *ISOSIV* 584–588

Высокотемпературная конверсия в производстве водорода 348

Выход продуктов в цикле *Parex-Isomar* 160

## Г

Газификация в производстве водорода 336

Гидрирование ароматических углеводородов 434  
реакции 436

Гидрирование ацетиленов 427–430

Гидрирование диенов 427–431

Гидрирование олефинов 434

Гидродеалкилирование (см. Процесс термического деалкилирования (ТГДА) компании *UOP*)

Гидрокрекинг:

определение 807

(см. также Процесс *Unicracking* компании *UOP*; Изокрекинг – процесс гидрокрекинга для получения высококачественных топлив и смазочных материалов)

Гидроочистка остатков (см. *Chevron Lummus Global*: процессы обессеривания остатков для получения моторных топлив)

Гидроочистка остатков, типичный выход и свойства продуктов 865

Гидроочистка:

бензиновых фракций 841, 854

легких фракций 855

определение 807

остатков 862–864

тяжелых дистиллатов 856–858

Гидропереработка:

география применения 815

зависимость констант скоростей реакций от молекулярной массы сырья 825–826

катализаторы 838

определение 807

реакторы и рабочие условия 839–844

рост мощностей гидропереработки  
тяжелых продуктов 816  
свойства катализаторов 818  
сравнение характеристик реакторов  
кипящего слоя и неподвижного  
слоя 844  
химические реакции 817  
цели 809

Губчатый кокс 723

свойства 751

Гудроны как сырьё для замедленного  
коксования 683

## Д

Деазотирование (денитрификация)  
хинолина 434

Деазотирование:

нефти водородом 412

углеводородов 432–433

Деасфальтизация в процессе *ROSE*  
538–551

Дегидроциклодимеризация  
(см. Процесс *Cyclar* компаний *BP*  
и *UOP*)

Демеркаптанизация 665

Демеркаптанизация посредством  
процесса *Merox* 628–637

Демонстрация переработки остатков  
тяжелой нефти месторождений  
Альберты в процессе *LC-Fining* 467

Десульфуризация остатков (*RDS*) 405–426

Дибензотиофен:

в дизельных топливах 647

обессеривание (десульфуризация)  
438–439

Дизельная фракция со сверхнизким  
содержанием серы 438–439

Дизельное топливо, обессеривание  
посредством процесса *S Zorb*  
компаний *Phillips* 647–653

Диизопропиловый эфир (ДИПЭ),  
производство 787–791, 800–802

Димеризация изобутилена в процессе  
*NExOCTANE* 32–33

Диметилтерефталат как производное  
суммарных ксилолов 120

Дистилляционные тарелки *MD* 169

Додецилбензолсульфонаты натрия  
(ДДБН) 83

Додецилбензолы (ДДБ) 83

## Ж

Жидкостная экстракция в процессе  
*Sulfolane* 132–133

## З

Зависимость выхода жидких продуктов  
от удельных капитальных затрат  
для различных схем переработки  
остаточного сырья 758

Зависимость между содержанием  
ароматических углеводородов  
и цетановым числом 458

## И

Извлечение углекислого газа 345

Изобутан и алкилирование 38–51

Изодепарафинизация 371–386

Изокрекинг — процесс гидрокрекинга  
для получения высококачественных  
топлив и смазочных материалов  
371–391

Изомеризация (см. Процессы  
компаний *UOP* однопроводной  
и полной изомеризации на цеолитном  
катализаторе)

Изомеризация бутана 489–495

Изомеризация олефинов  
(см. Процессы изомеризации  
олефинов компаний *UOP*)

Изофталевая кислота как производное  
суммарных ксилолов 120

Интеграция установок *Unionfining*  
и *Unisar* 462–463

Интегрированные комплексы  
по производству ароматических  
углеводородов (см. Комплексы  
по производству ароматических  
углеводородов)

Испытательная программа переработки  
в процессе *LC-Fining* для *AOSTRA* 467

История реакции Фишера — Тропша  
892

## К

Капролактамы как производное бензола  
119

Катализатор компании *Qilu  
Petrochemical Company* 222

Катализаторные добавки для  
снижения содержания тиофенов  
и алкилтиофенов 658–659

Каталитическое парциальное  
окисление 344

Кинетика реакций десульфуризации  
и деметаллизации 821–822

Кокс:

анодный 684–685

выгрузка в вагонетки 741

для применения в металлургии 755

для производства двуокиси титана  
( $\text{TiO}_2$ ) 685

как сырьё для процесса частичного  
окисления 343, 344

относительные цены 705–706

применение в качестве сырья для  
газификации 755

применение для изготовления  
электродов 753–754

производство 450

содержание серы в зависимости  
от типа 756

сырой, или топливный 685–686

термины 749–750

типы продуктов коксования 683–686

топливный 685

цены 755–756

Комбинированная технология  
ОЗК/ДСО 532–534

Компания *ChevronTexaco Research  
and Technology*, процессы  
гидропереработки (см. Процессы  
гидропереработки)

Компания *Cities Service*, участие  
в разработке процесса *LC-Fining* 466,  
479

Компания *ConocoPhillips*:

процесс алкилирования с пониженным  
испарением (*REVP*) 106–116

процесс замедленного коксования  
679–710

Компания *Elf Aquitaine*, процесс  
дегазации жидкой серы 607

Компания *Foster Wheeler USA (FW)*,  
процесс *LEDA* деасфальтизации  
растворителями 559

Компания *KBR* как лицензиар  
технологии *NExOCTANE* 32

Компания *Koch-Glitsch, Inc.* 792

Компания *Mitsubishi Heavy Industries* 520

Компания *Niro Process Technology*,  
процесс *HySorb XP* 165

Компания *Petro-Canada*, катализаторы  
для процесса *LC-Fining* 467, 477, 478

Компания *Phillips Petroleum*,  
фтористоводородный катализатор 105

Компания *Shell Canada*, установки  
*LC-Fining* 467, 477, 478

Компания *Shell*:

процесс дегазации расплавленной  
серы 608

установки *SCOT/BSR-MDEA* 611

Компания *Slovnafit*, промышленные  
установки *LC-Fining* 478

Компания *Syncrude*, рециркуляционный  
поддон установки *LC-Fining* 476, 478

Компания *Union Carbide*:

процесс *Carom* 140

процесс *Tetra* 140  
Компания *Washington Group International*, процесс *HySorb XP* 165  
Комплексы по производству ароматических углеводородов 119–128  
Компоненты остатков, растворимость 445  
Конверсия окиси углерода при производстве водорода 348  
Контактные устройства *ROSEMAX* 539  
Контакторный реактор *STRATCO* 46–47  
Короткоцикловая адсорбция при переменном давлении (*PSA*) при очистке водорода 333  
Корпорация *Kerr-McGee*, разработка процесса *ROSE* 538  
Крекинг тяжелых парафинов в процессе *SMDS* 912–913  
Кумол как производное бензола 119

## Л

Легкая бензиновая фракция каталитического крекинга: демеркаптанизация 665 экстракция раствором каустика 664  
Лигнит, переработка в бензин 392  
Линейный алкилбензол (ЛАБ): из линейных олефинов 329 интегрированный комплекс по производству 324 производство 83–94 пути производства 84–85 рынки 92 срок службы катализатора процесса 326 технологические пути производства 85

## М

Максимальное качество дистиллятов 462

Метаксилол как производное суммарных ксилолов 120  
Метанизация 336, 348  
Метилизобутилкетон как производное бензола 119  
Метилметакрилат как производное бензола 119  
Метил-*трет*-бутиловый эфир (МТБЭ): законодательное регулирование содержания в бензинах 787 получение из бутанов и этанола 318 производство 787–794  
Методика испытания на фильтруемость в горячем состоянии компании *Shell* 772  
Методика испытания нагревательных устройств военно-морской лаборатории котлов и турбин (*NBTL*) 772  
Министерство энергетики США, программа сверхчистых топлив 892  
Мировое потребление ксилолов 120  
Мокрая очистка в скрубберах «Вентури» (см. Технология мокрой очистки в скрубберах «Вентури» компании *Belco* для контроля выбросов установок *FCC*)  
Молекула ванадилпорфирина в нефти 413  
МТБЭ (метил-*трет*-бутиловый эфир), в производстве бензина в США 31–32, 38

## Н

Насадка *KataMax* 792  
Нейлон как производное бензола 119  
Непрерывное адсорбционное разделение (см. Процесс *Parex* компании *UOP*)  
Непрокаленный кокс 683–684  
Нефтезаводские оксигенаты, свойства 788



## Нефтяной кокс:

- классификация 683
- применение в качестве топлива 751–753
- производство 751
- рынки 750, 752

Низкотемпературная конверсия  
в производстве водорода 347

## Низкотемпературные свойства 452

## Нитробензол как производное бензола 119

Нормальные парафины, отделение  
от изопарафинов и циклопарафинов 595–596

## О

## Обессеривание бензина 654–676

## Обессеривание вакуумных остатков 405–426

## Обессеривание:

- атмосферных остатков 405–426
- вакуумных остатков 405–426
- углеводородов 432–433

## Обзор свойств нефтей и их вакуумных остатков 808

Ограничение содержания  
ароматических углеводородов  
в реформулированном бензине 501Однопроходная изомеризация на  
цеолитном катализаторе 511–516, 522Октановое число продуктов процесса  
*NExOCTANE* 35Октановое число продуктов процесса  
*STRATCO* 39

## Октановое число, повышение:

- посредством процесса *IsoSiv* 509
- посредством процесса *Penex* 509, 520
- посредством процесса *Par-Isom*  
компаний *UOP* 520–524
- посредством процесса компании  
*UOP* однопроходной изомеризации  
на цеолитном катализаторе 509, 520

## Олефины, отделение от парафинов 597–598

Описание процесса *RZ Platforming* 305Опыт эксплуатации скрубберов мокрой  
очистки 626Ортоксилол как производное  
суммарных ксилолов 120

## Остатки, определения 445

Относительная активность при  
гидрировании олефинов 662

## Отпарка кислых вод 605–607

Охлаждаемые жидким потоком  
и самоохлаждаемые процессы  
*STRATCO* 38–52Охлаждение в процессе *STRATCO* 42–44

## Очистка водорода 357–359

## П

Параксилол как производное  
суммарных ксилолов 120

## Паровой риформинг:

- для производства водорода 333
- с мокрой очисткой водорода 337–339
- с очисткой водорода  
короткоцикловой адсорбцией  
при переменном давлении (*PSA*)  
339–342
- сырьё 359–362
- химия 335, 336

Парциальное окисление (*POX*) 343–344Переработка сырья с высоким  
содержанием металлов 527–537Пластификаторы как производные  
суммарных ксилолов 120Поверхностно-активные вещества  
(ПАВ), получаемые из спиртов для  
моющих средств 325

## Полистирол как производное бензола 119

Полиэтилентерефталатные смолы как  
производные суммарных ксилолов 120

- Полиэфирное волокно как производное суммарных ксилолов 120
- Получение ацетона из кумола 95
- Получение изookтана:  
в процессе *NExOCTANE* 31–36  
(см. также Технология *NExOCTANE* для производства изookтана)
- Порфириновые структуры в нефти 413
- Потенциальное сырьё для производства игольчатого кокса 725
- Потеря октанового числа при гидрировании:  
изоолефинов 662  
*n*-олефинов 661  
олефинов 663
- Потребление водорода при переработке остатков 829
- Потребность в нефтезаводском водороде 333, 334
- Превращение меркаптанов 628–637
- Превращение СНГ в жидкие ароматические продукты 145–154
- Природные битумы как сырьё для замедленного коксования 683
- Природный газ:  
варианты переработки в жидкие продукты и полиолефины 878–879  
переработка в средние дистилляты 902  
(см. также Процесс синтеза средних дистиллятов компании *Shell (SMDS)*)  
запасы 891
- Производство алкилбензола (см. Линейный алкилбензол (ЛАБ), производство)
- Производство водорода 334  
(см. также Производство водорода в компании *FW*)
- Производство водорода в компании *FW* 333–367
- Производство жидких синтетических продуктов (ЖСТ) 877, 878–890
- определение 891
- процесс *Syntroleum* 891–900
- процесс синтеза средних дистиллятов компании *Shell (SMDS)* 902–918
- Производство изопропилбензола (см. Процесс *Q-Max* для производства кумола)
- Производство кумола (см. Процесс *Q-Max* для производства кумола)
- Производство олефинов из метанола 877–890
- Производство синтез-газа посредством процесса газификации компании *Shell* 902–906
- Производство смазочных масел 371, 384, 385
- Производство спиртов для моющих средств путем гидроформилирования 325
- Промышленные установки *LC-Fining* компании *BP* 478, 479, 480
- Пропиленовая установка *Oleflex* 316–320
- Процес компании *Lurgi* для переработки метанола в пропилен (*MTP*) 877
- Процесс *Alkad* (см. Процесс *Alkad* компаний *ChevronTexaco* и *UOP*)
- Процесс *Alkad* компаний *ChevronTexaco* и *UOP* 78–80
- Процесс *Alkylene* (см. Процесс *Alkylene* компании *UOP* для алкилирования моторных топлив)
- Процесс *Alkylene* компании *UOP* для алкилирования моторных топлив 53–59
- Процесс *Aurabon* 844
- Процесс *Bensat* (см. Процесс *Bensat* компании *UOP*)
- Процесс *Bensat* компании *UOP* 485–488
- Процесс *BSR/MDEA* 611–612
- Процесс *Butamer* (см. Процесс *Butamer* компании *UOP*)

- Процесс *Butamer* компании *UOP* 57–58, 489–495
- Процесс *Butesom* (см. Процесс *Butesom* компании *UOP*)
- Процесс *Butesom* компании *UOP* 797–799
- Процесс *CANMET* 844
- Процесс *Carom* 139–140
- Процесс *Carom* экстракционной дистилляции для извлечения бензола 121
- Процесс *Cresex* компании *UOP* 552, 557
- Процесс *Cyclar* (см. Процесс *Cyclar* компаний *BP* и *UOP*; Процесс *Cyclar* компаний *UOP* и *BP*)
- Процесс *Cyclar* компаний *BP* и *UOP* 125, 145–154
- Процесс *Cymex* компании *UOP* 552, 557
- Процесс *DeFine* (см. Процесс *DeFine* компании *UOP*)
- Процесс *DeFine* компании *UOP* 324, 325, 330
- Процесс *Detal* 86–88  
(см. также процесс *Detal* компании *UOP*)
- Процесс *Detal* компании *UOP* 324
- Процесс *Enisorb* компании *Exxon* 84
- Процесс *Ethermax* компании *UOP* для производства МТБЭ, ЭТБЭ и ТАМЭ 792–794
- Процесс *Ethermax*:  
в сочетании с процессом *Pentesom* 795–799  
(см. также Процесс *Ethermax* компании *UOP* для производства МТБЭ, ЭТБЭ и ТАМЭ)
- Процесс *Gasoline Molex* компании *UOP* 557
- Процесс *HF Detergent Alkylate Process* компании *UOP* 84
- Процесс *HF Detergent Alkylate* компании *UOP* 86
- Процесс *H-Oil*, разработка 466
- Процесс *HyCycle* 399–400
- Процесс *Hysomer* компании *Shell* 509, 520
- Процесс *HySorb XP* 165–166
- Процесс *ISAL* компаний *UOP* и *Intevep* 669–670
- Процесс *Isomar* (см. Процесс *Isomar* компании *UOP*)
- Процесс *Isomar* в интегрированном комплексе компании *UOP* по производству ароматических углеводородов 130
- Процесс *Isomar* компании *UOP* 155–162  
для изомеризации ксилолов и превращения этилбензола 121
- Процесс *ISOSIV* (см. Процесс *ISOSIV* компании *UOP*)
- Процесс *ISOSIV* для получения *n*-парафинов из керосина 589–594
- Процесс *ISOSIV* компании *UOP* 584–588
- Процесс *ISOSIV* компании *UOP* для получения *n*-парафинов из керосина (см. Процесс *ISOSIV* для получения *n*-парафинов из керосина)
- Процесс *KLP* 427–428
- Процесс *LC-Fining* (см. Процесс гидропревращения остатков в кипящем слое (*LC-Fining*) компании *Chevron Lummus Global*)
- Процесс *LC-Fining* компании *ChevronTexaco* 466
- Процесс *LC-Fining* компании *Lummus (ABB Lummus Global)* 466–467
- Процесс *LEDA* деасфальтизации растворителями 559
- Процесс *M-Coke* 844
- Процесс *Merox* (см. Процесс *Merox* компании *UOP*)
- Процесс *Merox* компании *UOP* 628–637, 663–665

- Процесс *Minalk* 630
- Процесс *Molex* компании *UOP* 84  
для производства *n*-парафинов 595–596
- Процесс *Molex*:  
в сочетании с процессом *Penex* 498–499, 506  
(см. также процесс *Molex* компании *UOP* для производства *n*-парафинов)
- Процесс *MTG* компании *Mobil*  
(переработка метанола в бензин) 877
- Процесс *МТО* компаний *UOP* и *Hydro* 877, 880–890
- Процесс *MX Sorbex* компании *UOP* 552, 557
- Процесс *Oleflex* (см. Процесс *Oleflex* компании *UOP* для производства легких олефинов)
- Процесс *Oleflex* компании *UOP*  
для производства легких олефинов 315–321
- Процесс *Olex* (см. Процесс *Olex* компании *UOP* для отделения олефинов)
- Процесс *Olex* компании *UOP*  
для отделения олефинов 597–598
- Процесс *Oxupro* 800–802
- Процесс *Oxupro* компании *UOP*  
(см. Процесс *Oxupro*)
- Процесс *Pacol* компании *UOP* 84
- Процесс *Parex* Германской Демократической Республики 84
- Процесс *Parex* компании *UOP* 163–170  
для извлечения *n*-ксилола непрерывным адсорбционным разделением 121  
требования к сырью 159
- Процесс *Parex*:  
в интегрированном комплексе компании *UOP* для производства ароматических углеводородов 130  
(см. также Процесс *Parex* компании *UOP*)
- Процесс *Par-Isom* (см. Процесс *Par-Isom* компании *UOP*)
- Процесс *Par-Isom* компании *UOP* 520–524
- Процесс *Penex* (см. Процесс *Penex* компании *UOP*)
- Процесс *Penex* компании *UOP* 496–508
- Процесс *Pentesom* 795–799  
(см. также Процесс *Pentesom* компании *UOP*)
- Процесс *Pentesom* компании *UOP* 795–799
- Процесс *PETRESA* (см. Процесс *Detal*)
- Процесс *Q-Max* для производства кумола 95–104
- Процесс *RCD Unionfining* (см. Процесс *RCD Unionfining* компании *UOP*)
- Процесс *RCD Unionfining* компании *UOP* 442–451
- Процесс *REVA*P (см. Процесс алкилирования с пониженным испарением (*REVA*P) компании *ConocoPhillips*)
- Процесс *RFCC* компании *Stone & Webster* и Французского института нефти 254–287
- Процесс *ROSE* 538–551
- Процесс *ROSE* компании *KBR*  
(см. Процесс *ROSE*)
- Процесс *RZ Platforming* (см. также Процесс *RZ Platforming* компании *UOP*):  
описание процесса 305  
опыт промышленной эксплуатации 311  
показатели процесса 306  
применение в комплексах по производству ароматических углеводородов 309  
сырьё 308  
экономические показатели 311

- Процесс *RZ Platforming* компании *UOP* 305–311
- Процесс *S Zorb* компании *Phillips* применительно к дизельному топливу 647–653
- Процесс *S Zorb* применительно к дизельному топливу (см. Технология компании *Phillips S Zorb* удаления серы применительно к бензину)
- Процесс *Sarex* компании *UOP* 552, 557
- Процесс *SHP* компании *Hüls* 317
- Процесс *SMDS* (см. Процесс синтеза средних дистиллятов компании *Shell (SMDS)*)
- Процесс *Sorbex* (см. Семейство процессов *Sorbex* компании *UOP*)
- Процесс *Sorbex* компании *UOP* 84
- Процесс *Sulfolane* компании *Shell* 136–137, 139
- Процесс *Sulfolane* компании *UOP* 129–140
- Процесс *Sulfolane*:  
в интегрированном комплексе компании *UOP* для производства ароматических углеводородов 130  
для снижения концентрации бензола 130  
(см. также Процесс *Sulfolane* компании *UOP*)
- Процесс *Sulfur-X* компании *UOP* 673–674
- Процесс *Sweetfrac* компании *UOP* 665
- Процесс *Syntroleum* для переработки природного газа в углеводороды высокой чистоты 891–901
- Процесс *Tatoray* компании *UOP* для преобразования толуола и тяжелых ароматических углеводородов в ксилолы и бензол 121
- Процесс *Tatoray* в интегрированном комплексе компании *UOP* для производства ароматических углеводородов 130  
(см. также Процесс *Tatoray* компании *UOP*)
- Процесс *Tetra* 139
- Процесс *TIP* 516–519
- Процесс *Udex* 139
- Процесс *Udex* компании *Dow Chemical* 139
- Процесс *Unicracking* компании *UOP* 392–402
- Процесс *Unicracking/DW* 452
- Процесс *Unifining* 432
- Процесс *Unionfining* (см. Технология *Unionfining* компании *UOP*)
- Процесс *Unisar* (см. Процесс *Unisar* компании *UOP* для гидрирования ароматических углеводородов)
- Процесс *Unisar* компании *UOP* для насыщения ароматических углеводородов 457–464
- Процесс газификации компании *Shell* 904–906
- Процесс гидропревращения в кипящем слое (*H-Oil*) Института исследования углеводородов (*HRI*) 466
- Процесс гидропревращения остатков в кипящем слое (*LC-Fining*) (см. Процесс гидропревращения остатков в кипящем слое (*LC-Fining*) компании *Chevron Lummus Global*)
- Процесс глубокого каталитического крекинга для производства легких олефинов (*DCC*) 216–227
- Процесс деасфальтизации растворителями (см. Процесс деасфальтизации растворителями компаний *UOP* и *FW USA*)
- Процесс деасфальтизации растворителями компаний *UOP* и *FW USA* 449, 559, 583
- Процесс дегидрирования *Pacol* (см. Процесс дегидрирования *Pacol* компании *UOP*)

- Процесс дегидрирования *Pacol* компании *UOP* 322–330
- Процесс замедленного коксования компании *Foster Wheeler* 711–767
- Процесс замедленного коксования: продукты 728  
рабочие параметры 732  
(см. также Компания *ConocoPhillips*: процесс замедленного коксования; Процесс замедленного коксования компании *Foster Wheeler*)
- Процесс каталитического крекинга в псевдоожиженном слое (*RCC*) компании *UOP* 228–253
- Процесс каталитического крекинга остатков в псевдоожиженном слое (см. Процесс *RFCC* компании *Stone & Webster* и Французского института нефти)
- Процесс каталитического крекинга остатков в псевдоожиженном слое (*RFCC*) компании *KBR* 183–215
- Процесс каталитической депарафинизации (см. Процесс каталитической депарафинизации компании *UOP*)
- Процесс каталитической депарафинизации компании *UOP* 452–456
- Процесс компании *PDVSA-Intevep* 669
- Процесс легкого крекинга компании *UOP* (см. Процесс легкого крекинга компаний *FW* и *UOP*)
- Процесс легкого крекинга компаний *FW* и *UOP* 768–783
- Процесс магнитной сепарации *MagnaCat* 212, 213
- Процесс однопроходной изомеризации *Par-Isom*, экономические показатели 523
- Процесс переработки газа в полиолефины (*GTP*) 877–879
- Процесс переработки метанола в бензин 877
- Процесс переработки метанола в пропилен (*MTP*) 877
- Процесс платформинга (см. Процесс *Platforming* компании *UOP*)
- Процесс платформинга компании *UOP* 60, 281–311
- Процесс платформинга с непрерывной регенерацией катализатора (*CCR*) 281–311
- Процесс платформинга с периодической регенерацией катализатора 281–283, 290, 296, 300
- Процесс селективного гидрирования компании *Hüls (SHP)* 427–429
- Процесс селективного гидрирования концентрированного бутадиена компании *Hüls (SHP-CB)* 429–430
- Процесс синтеза средних дистиллятов компании *Shell (SMDS)* 902–918
- Процесс термического гидродеалкилирования (ТГДА) (см. Процесс термического гидродеалкилирования (ТГДА) компании *UOP*)
- Процесс фтористоводородного (HF-) алкилирования компании *ConocoPhillips* 105–116
- Процесс фтористоводородного (HF-) алкилирования компании *UOP* 60–82
- Процесс экстракции растворителями *Sulfur-X* компании *UOP* 673–674
- Процессы гидропереработки 805–874
- Процессы избирательного гидрирования компании *UOP* 427–431
- Процессы изомеризации олефинов компании *UOP* 795–799
- Процессы каталитического крекинга остатков в псевдоожиженном слое (*RFCC*) 185
- Процессы компании *UOP* однопроходной и полной

- изомеризации на цеолитном катализаторе 509–519
- Процессы однократной и полной изомеризации на цеолитном катализаторе (см. Процессы компании *UOP* однократной и полной изомеризации на цеолитном катализаторе)
- Процессы оксосинтеза 325
- Процессы селективного гидрирования 427–431
- Процессы этерификации компании *Hüls* 787–791
- Процессы этерификации компаний *UOP* и *Hüls* (см. Процессы этерификации компании *Hüls*)

**Р**

- Растворимость компонентов остатков 445
- Реакция конверсии водяного газа 336
- Регенерация амина 602–605
- Регулирование содержания олефинов при переработке тяжелой бензиновой фракции каталитического крекинга 666
- Риформинг:  
бензиновых фракций 120  
в производстве водорода 346

**С**

- Сверхкритическая экстракция нефтяных остатков (см. Процесс *ROSE*)
- Свойства дистиллятов сырой нефти 373–374
- Свойства компонентов смешения бензинов 510, 584–585
- Свойства остатков атмосферной перегонки 446
- Себестоимость производства метанола 879

Секция непрерывной регенерации катализатора в процессе *Oleflex* 315–317

Семейство процессов *Sorbex* компании *UOP* 166

Семейство технологий *Sorbex* (см. Семейство технологий *Sorbex* компании *UOP*)

Семейство технологий *Sorbex* компании *UOP* 552–557

Сера:

в бензиновой фракции каталитического крекинга 658

десульфуризация соединений в нефти водородом 412

извлечение в нефтепереработке 607–612

источники в парке смешения бензинов в США 655

нормы содержания в бензине 645

нормы содержания в дизельном топливе 647

содержание в остатках 446

соединения в сырой нефти 434

структура молекул соединений в нефти 411

удаление 601

удаление аминовой обработкой 602–605

удаление на нефтеперерабатывающих предприятиях (см. Технологии компании *KBR* удаления серы на нефтеперерабатывающих предприятиях)

хроматограммы дистиллятных углеводородов 648

экологические требования к содержанию серы в бензинах 654, 655

Синтез метанола 878, 884

Синтез тяжелых парафинов из синтез-газа 905–912

- Синтез Фишера — Тропша в процессе *Syntroleum* 892–894
- Синтез-газ, получение посредством процесса газификации компании *Shell* 904–906
- Синтез-газ, технология превращения в метанол 879
- Система извлечения жидкого продукта *RECOVERY PLUS* 298
- Совместная технология *FCC* компаний *ExxonMobil* и *KBR* 183
- Содержание водорода:
- в очищенных продуктах 810
  - в потенциальном сырье 812
  - в средних дистиллятах 813
  - связь с высотой некоктящего пламени керосина 813
- Соединения азота в нефти 432, 434
- Соединения металлов, структура молекул в нефти 412–413
- Состав парка смешения бензинов 656
- Статистика суммарной пропускной способности установок коксования США 711–713
- Стирол как производное бензола 119
- Стирол-бутадиеновый каучук как производное бензола 119

## Т

- Терефталевая кислота как производная суммарных ксилолов 120
- Технологии компании *KBR* удаления серы на нефтеперерабатывающих предприятиях 601–612
- Технологии компании *UOP* для производства линейного алкилбензола (ЛАБ) 83–94
- Технологические схемы гидропереработки 844–846
- Технология *CCR* (см. Технология *CCR* компании *UOP*)
- Технология *CCR Platforming* компании *UOP* для получения ароматических углеводородов из бензиновых фракций с большой глубиной превращения 121
- Технология *CCR* компании *UOP*: применительно к процессу *Cyclar* 153
- Технология *Oleflex*, 153
- Технология *Ethermax* компании *UOP* 788
- Технология *MAXOFIN* каталитического крекинга в псевдоожигенном слое (*FCC*) 186, 192–196
- Технология *NExOCTANE* для производства изooksана 31, 36–37
- Технология *NExOCTANE* компании *Fortum Oil and Gas Oy* 32
- Технология *S Zorb* удаления серы применительно к бензину 638–646
- Технология *Unionfining* компании *UOP* 432
- Технология глубокого каталитического крекинга (*DFCC*) Научно-исследовательского института переработки нефти (*RIPP*) 216–217, 222
- Технология каталитической дистилляции *RWD* 792
- Технология компании *BP* для быстрого охлаждения паров продуктов в процессе *RFCC* компании *Stone* и Французского института нефти 274
- Технология компании *Phillips S Zorb* удаления серы применительно к бензину (см. Технология *S Zorb* удаления серы применительно к бензину)
- Технология компании *UOP* для получения олефинов из метанола (см. Производство олефинов из метанола)
- Технология комплексов по производству ароматических углеводородов компании *UOP* (см. Комплексы по производству ароматических углеводородов)



- Технология мокрой очистки  
в скрубберах «Вентури» компании  
*Belco* для контроля выбросов  
установок *FCC* 613–627
- Технология обессеривания бензина  
компании *UOP* (см. Обессеривание  
бензина)
- Технология оперативной замены  
катализатора (ОЗК) (см. *Chevron  
Lummus Global*: технология  
оперативной замены катализатора  
для переработки сырья с высоким  
содержанием металлов)
- Технология реактора восходящего  
потока (РВП) 536
- Технология фтористоводородного (HF-)  
алкилирования компании *UOP* 60–82
- Тиофен:  
    снижение содержания  
        катализаторными добавками 658–  
        659  
    удаление серы 438–439
- Транспортировка СНГ 145
- Требования к сырью для процесса  
*Isomar* 159
- Третиламетилэтиловый эфир (ТАМЭ),  
производство 787–794
- Третиламетилэтиловый эфир (ТАЭЭ) 788
- Трубчатый теплообменник *High Flux*  
с повышенной эффективностью  
теплообмена 169
- Труднодоступные запасы 891
- Тяжелая бензиновая фракция  
каталитического крекинга,  
избирательная гидроочистка 666–668
- У**  
    Уголь, переработка в жидкие топлива  
        392
- Удаление металлов из нефти 436
- Улучшенный процесс *Pacol* компании  
*UOP (PEP)* 329
- Упругость паров продукта процесса  
*STRATCO* 44–45
- Установка *FCC Orthoflow* компании *KBR*  
183–184, 186–188, 207, 210
- Установка *ISAL* с отдельной  
переработкой сырья (*SF-ISAL*) 672
- Установка *LC-Fining* компании *Amoco  
Oil* 466, 473–474
- Установка *MX Sorbex* для производства  
метаксилола 122
- Установка *Olex* в интегрированном  
комплексе по производству олефинов  
для моющих средств 325–326
- Установка *Orthoflow* (см. Установка *FCC  
Orthoflow* компании *KBR*)
- Установка *Parex* компании *UOP*  
в сочетании с процессом *Isomar* 155–157
- Установка *Penex* компании *UOP* 487
- Установка *Penex-Plus* 485, 504
- Установка *SCOT/BSR-MDEA* 612
- Установка *Sulfolane* в сочетании  
с циклом *Isomar-Parex* 160
- Установка гидроочистки для подготовки  
сырья каталитического крекинга 532
- Установка изокрекинга компании  
*Chevron Lummus Global* 844, 860
- Установка каталитического крекинга  
в псевдооживленном слое (*FCC*),  
контроль выбросов  $SO_x$  613–626
- Установка платформинга  
с непрерывной регенерацией  
катализатора *CCR Platforming* 123–126  
в интегрированном комплексе  
компании *UOP* для производства  
ароматических углеводородов 130  
дебутанизатор 123
- Установка ТГДА для производства  
нафталина 141–143
- Установка термического  
гидродеалкилирования (ТГДА)  
компании *UOP* 141–144  
переделка в установку *Tatoray* 144

Установка фтористоводородного (HF-) алкилирования *HF Detergent Alkylate* 330, 324

Установки *Beavon* для снижения содержания серы в хвостовых газах 611

Установки *Pacol* и *DeFine* в процессе HF *Detergent Alkylate* 85, 86, 88

Установки замедленного коксования, максимальный диаметр камер 712

Установки Клауса 603, 607–612

Установки обессеривания отбензиненной нефти 442

## Ф

Фенол:

как производное бензола 119

получение из кумола 95

Фенольная смола как производное бензола 119

Форсунки *ATOMAX* 189

Французский институт нефти (*IFR*), процесс каталитического крекинга остатков в псевдоожиженном слое (*RFCC*) 254–278

Фталевый ангидрид как производное суммарных ксилолов 120

Фтористоводородное (HF-) алкилирование (см. Технология фтористоводородного алкилирования компании *UOP*)

## Х

Химия и катализатор процесса *RZ Platforming* компании *UOP* 305

## Ц

Цеолитные катализаторы для производства кумола (см. Процесс *Q-Max* для производства кумола)

Цеолитный катализатор:

в процесс *Cyclar* компаний *BP* и *UOP* 146

в процессе *FCC* компании *UOP* 229, 233

на установке *FCC* 183

Циклогексан как производное бензола 119

## Э

Экстракционная дистилляция в процессе *Sulfolane* 132–133

Экстракция меркаптанов 628–637

Экстракция щелочью:

для удаления меркаптанов 664

(см. также Процесс *Merox* компании *UOP*)

Этилбензол:

как производное бензола 119

химия деалкилирования 157

Этил-*трет*-бутиловый эфир (ЭТБЭ):

получение из бутанов и этанола 318–319

производство 787–791

# Топлива. Производство, применение, свойства. Справочник

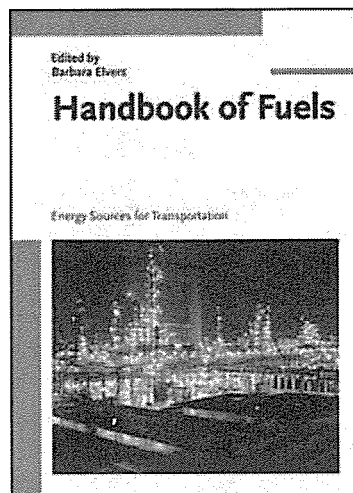
**Б.Элверс**

Пер. с англ. (*Handbook of Fuels*) под ред. Митусовой Т.Н.

2011 г., 400 стр., ил., тв. пер., 165 x 235 мм

**Выход в декабре 2011**

**Цена 2700 р.**



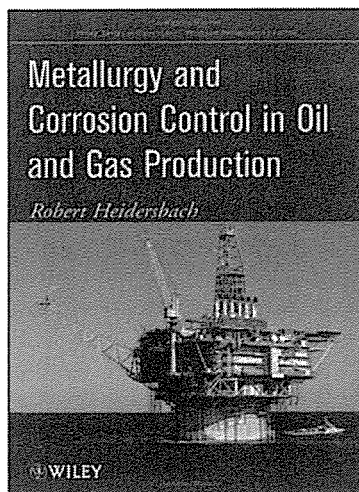
В справочнике приведена полная классификация топлив, их состав и основные свойства, процессы производства и технологические особенности, технические характеристики и применение различных присадок. Вопросы хранения, транспортировки, обращения топлив, их испытания и стандартизация, экологические требования и экономические аспекты рассмотрены в отдельных разделах. Издание представляет собой современный обзор топлив, анализ сегодняшнего состояния этого рынка и его будущие тенденции, определяет перспективы развития технологий получения топлив с улучшенными экологическими и техническими характеристиками, качественно улучшающих работу двигателей и транспортных систем.

Книга предназначена для специалистов нефтеперерабатывающей отрасли, НПЗ, АЗС отвечающих за производство, хранение и транспортировку топлив, разработчикам топливных присадок и новых видов топлив, специалистам по эксплуатации транспортных систем, сотрудникам профильных лабораторий, отвечающих за контроль качества топлива на всех этапах, а также полезна сотрудникам профильных НИИ, преподавателям и студентам, обучающимся по направлениям химико-технологического профиля в области переработки нефти и нефтехимии.

## Содержание

Предисловие

1. Введение
  2. Переработка нефти
  3. Автомобильные топлива
  4. Водород
  5. Топливные элементы
  6. Присадки для повышения октанового числа
  7. Нейтрализация выхлопных газов
  8. Авиационные топлива для турбореактивных двигателей
  9. Топлива для судовых двигателей
- Предметный указатель



## **Защита от коррозии и металловедение оборудования для добычи нефти и газа**

***Р.Хайдерсбах***

Пер. с англ. (2011, *Metallurgy and Corrosion Control in Oil and Gas Production*) под ред. Медведевой М.Л.

Ок. 300 стр., ил., тв. пер. 200 x 290 мм

**Выход в 2012 г.**

В книге раскрываются основные причины возникновения коррозии, описаны виды и типы коррозионных разрушений для всего спектра нефте- и газопромыслового оборудования от бурового до промысловых трубопроводов. Руководство содержит подробные рекомендации по устранению причин коррозии, способы защиты оборудования для различных условий эксплуатации. Книга обладает максимальной наглядностью — все случаи рассмотрены на конкретных примерах и хорошо проиллюстрированы. Многочисленные расчеты и справочные данные позволят не всегда подготовленному персоналу грамотно использовать полученную информацию для решения практических задач. Издание предназначено для инженеров, специалистов технических служб, специалистов по коррозии, инженерам по проектированию и эксплуатации оборудования, а также преподавателям и студентам профильных специальностей.

### **Содержание**

1. Введение в нефтепромысловое металловедение и защиту от коррозии
  2. Химия коррозии
  3. Коррозионные среды
  4. Материалы
  5. Виды коррозии
  6. Защита от коррозии
  7. Дефектоскопия, мониторинг и испытания
  8. Нефтепромысловое оборудование
- Предметный указатель

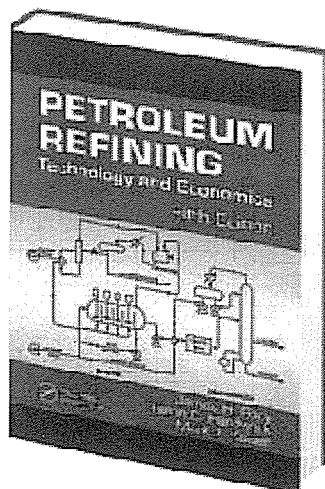
# Технологии и экономика нефтепереработки

**Дж.Х.Гэри, Г.Е.Хэндверк, М.Дж.Кайзер**

Пер. с англ. 5-го изд. (*Petroleum Refining: Technology and Economics*) под ред. Глаголевой О.Ф.

Ок. 500 стр., ил., тв. пер. 165 x 235 мм

**Выход в 2012 г.**



Одна из лучших книг отрасли сочетает в себе достоинства современного учебника и справочного руководства. В обновленном 5-м издании последовательно описаны продукты нефтепереработки и их свойства, основные технологии, включая каталитический и гидрокрекинг, реформинг, гидроочистку и др. Отдельные главы посвящены нефтехимическим процессам, вспомогательным процессам, экологическому контролю и пр. Специальные главы по экономике содержат экономические расчеты себестоимости, капитальных и эксплуатационных затрат, инвестиционной привлекательности проектов и сроки окупаемости. Многочисленные практические примеры, справочные таблицы, технологические схемы качественно закрепляют теоретический материал и существенно расширяют знания специалистов.

Книга предназначена для специалистов нефтепереработки разного уровня подготовки и профиля. Она будет хорошим подспорьем для преподавателей и студентов, для повышения квалификации и переподготовки сотрудников нефтяных и нефтехимических компаний.

## Содержание

Введение	Алкилирование и полимеризация
Продукты переработки нефти	Смешивание нефтепродуктов
Сырье для процессов нефтепереработки	Вспомогательные процессы в нефтепереработке
Перегонка нефти	Экономика и планирование на нефтеперерабатывающих заводах
Коксование и термические процессы	Производство компонентов смазочных масел
Каталитический крекинг	Сырье для нефтехимических производств
Каталитический гидрокрекинг	Производство присадок для нефтепродуктов
Процессы гидрообработки и переработка остатков перегонки	Оценка затрат
Гидроочистка	Экономическое обоснование нефтеперерабатывающего производства
Каталитический риформинг и изомеризация	

**Р. А. Мейерс (ред.)**

## **ОСНОВНЫЕ ПРОЦЕССЫ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ**

*Справочник*

*Перевод с англ. 3-го изд.  
под редакцией О. Ф. Глаголевой, О. П. Лыкова*

ISBN 978-5-91884-028-3



Переводчик *Р. Шаймарданов*  
Ответственный редактор *А. Стешко*

ЦОП «Профессия»  
Санкт-Петербург, 190005, а/я 25  
Тел./факс: (812) 251-46-76  
URL: [www.epcprof.ru](http://www.epcprof.ru)  
e-mail: [info@epcprof.ru](mailto:info@epcprof.ru)

Интернет-магазин и онлайн-заказ издательства [www.epcprof.ru](http://www.epcprof.ru)  
Подписано в печать 02.09.2011. Формат 70×100<sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Усл. печ. л. 76,48  
Тираж 500 экз. Заказ № 127.

Отпечатано с готовых диапозитивов  
в типографии ООО "ИПК Бюнт"  
г. Санкт-Петербург, Средний пр., дом 86  
Тел.: (812) 322-68-43





# Лабораторное оборудование для контроля качества нефти и нефтепродуктов

*Все основные показатели качества:*

- Фракционный и групповой состав
- Низкотемпературные свойства
- Элементный состав
- Давление паров
- Плотность
- Вязкость
- и др.



**Заводские лаборатории**

**Передвижные лаборатории**

**Исследовательские лаборатории**

**Системные решения для лабораторий любого масштаба**

Москва  
Компания СокТрейд  
Тел/факс: (495) 604-44-44, 926-38-40  
[info@soctrade.com](mailto:info@soctrade.com), [soctrade@mail.ru](mailto:soctrade@mail.ru)

**SocTrade**  
[www.soctrade.com](http://www.soctrade.com)